

A high-magnification scanning electron micrograph (SEM) showing a large, circular, porous cathode channel. The channel is surrounded by a dense, textured material. The left edge of the image shows a vertical strip of different materials, including a yellow/orange layer and a grey layer.

## **Wasseraustrag aus den Kathodenkanälen von Direkt-Methanol-Brennstoffzellen**

Alexander Schröder







Forschungszentrum Jülich GmbH  
Institut für Energie- und Klimaforschung (IEK)  
Brennstoffzellen (IEK-3)

# **Wasseraustrag aus den Kathodenkanälen von Direkt-Methanol-Brennstoffzellen**

Alexander Schröder

Schriften des Forschungszentrums Jülich  
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment

Band / Volume 115

---

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-89336-727-6

Bibliografische Information der Deutschen Nationalbibliothek.  
Die Deutsche Nationalbibliothek verzeichnet diese Publikation in der  
Deutschen Nationalbibliografie; detaillierte Bibliografische Daten  
sind im Internet über <<http://dnb.d-nb.de>> abrufbar.

Herausgeber und Vertrieb: Forschungszentrum Jülich GmbH  
Zentralbibliothek, Verlag  
D-52425 Jülich  
Telefon (02461) 61-5368 · Telefax (02461) 61-6103  
E-Mail: [zb-publikation@fz-juelich.de](mailto:zb-publikation@fz-juelich.de)  
Internet: <http://www.fz-juelich.de/zb>

Umschlaggestaltung: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Druck: Grafische Medien, Forschungszentrum Jülich GmbH

Copyright: Forschungszentrum Jülich 2011

Schriften des Forschungszentrums Jülich  
Reihe Energie & Umwelt / Energy & Environment Band / Volume 115

D 82 (Diss., RWTH Aachen, 2011)

ISSN 1866-1793

ISBN 978-3-89336-727-6

Vollständig frei verfügbar im Internet auf dem Jülicher Open Access Server (JUWEL)  
unter <http://www.fz-juelich.de/zb/juwel>

Alle Rechte vorbehalten. Kein Teil des Werkes darf in irgendeiner Form (Druck, Fotokopie oder  
in einem anderen Verfahren) ohne schriftliche Genehmigung des Verlages reproduziert oder  
unter Verwendung elektronischer Systeme verarbeitet, vervielfältigt oder verbreitet werden.

# **Wasseraustrag aus den Kathodenkanälen von Direkt-Methanol-Brennstoffzellen**

von Alexander Schröder

## **Kurzfassung**

Die Stofftransportprozesse sind von entscheidender Bedeutung für das Betriebsverhalten von Direkt-Methanol-Brennstoffzellen. Insbesondere der Austrag von flüssigem Wasser aus den Kathodenkanälen ist für die Versorgung der Kathode mit Sauerstoff und damit die Betriebsstabilität ausschlaggebend. Wassertropfen in den Poren der Diffusionsschicht und den Kathodenkanälen können die Leistung mindern und darüber hinaus örtlich negative Stromdichten hervorrufen, indem sie die Sauerstoffversorgung erheblich einschränken.

Das Ziel dieser Arbeit besteht darin, den Wasseraustrag aus den Kathodenkanälen mit Hilfe der Neutronenradiographie, der Synchrotronradiographie und der orts aufgelösten Stromdichtemessung zu untersuchen und Ansatzpunkte für eine Verbesserung der Betriebsstabilität zu ermitteln. Die Neutronenradiographie ist eine Messmethode, mit deren Hilfe die Wasserverteilung von Brennstoffzellen während des Betriebs detektiert werden kann. Die Synchrotronradiographie ist eine zur Neutronenradiographie komplementäre Messmethode, die eine detailliertere Untersuchung kleinerer Flächen erlaubt. Für beide Methoden werden speziell angepasste Messzellen entwickelt, deren Elektrodenflächen entweder frontal oder seitlich durchstrahlt werden. Zur orts aufgelösten Stromdichtemessung wird jeweils eine Platine mit segmentierter Kontaktfläche in die Messzellen integriert. Die Messtechnik basiert auf kompensierten Messwiderständen, die eine rückwirkungsfreie Messung ermöglichen. Zusätzlich werden die Temperaturverteilung und die kathodenseitige Druckdifferenz erfasst. Um die Wasserverteilung mit der Stromdichteverteilung und der Druckdifferenz zu korrelieren, werden sowohl die Neutronenradiographie als auch die Synchrotronradiographie mit der orts aufgelösten Stromdichtemessung kombiniert. Darüber hinaus werden Stromdichtemessungen unter konstanten Laborbedingungen zur systematischen Parametervariation und eine Messung mit einem Stack durchgeführt.

Die Experimente offenbaren grundlegende Wirkungszusammenhänge zwischen verschiedenen Einflussfaktoren und dem Wasseraustrag. Bei gegebener Luftzahl entscheiden die Geometrie und die Kanaltiefe des Kathodenströmungsverteilers über die Strömungsgeschwindigkeit der Luft und damit das Vermögen, Wassertropfen auszutragen. Allerdings ist mit einer Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit nicht nur eine Verbesserung der Betriebsstabilität, sondern auch eine Zunahme des Druckverlusts verbunden. Einen Ausweg bieten Kathodenkanäle mit hydrophilen Oberflächeneigenschaften, die einen effizienten Wasseraustrag auch bei geringen Strömungsgeschwindigkeiten erlauben. Vor allem Gitterstrukturen mit hydrophilen Kathodenkanälen sind in der Lage, ein solides Betriebsverhalten mit äußerst geringen Druckverlusten zu kombinieren.

In einem Stack sind geringe Luftzahlen aus Gründen der Wasserautarkie und des Wirkungsgrads erwünscht. Wird die Luftzahl aber unter einen kritischen Wert gesenkt, sind Spannungseinbrüche einzelner Zellen die Folge. Die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen bilden die Basis für künftige Entwicklungen mit dem Ziel, die Betriebsstabilität und den Wirkungsgrad des Stacks, selbst bei kleinen Luftzahlen, zu erhöhen.





# Water Transport in the Cathode Channels of Direct Methanol Fuel Cells

by Alexander Schröder

## Abstract

Mass transport phenomena are vital for the operating performance of direct methanol fuel cells. In particular, the discharge of liquid water from the cathode channels is crucial for the supply of oxygen to the cathode and thus for operational stability. Droplets of water in the pores of the diffusion layer and the cathode channels may lower the power output and induce locally negative current densities as they considerably limit the oxygen supply.

This work investigates the water discharge from the cathode channels using neutron radiography, synchrotron radiography and locally resolved current density measurements and it identifies ways of improving the operational stability. Neutron radiography is a measuring technique suitable for detecting the water distribution in fuel cells under operating conditions. Synchrotron radiography is a method complementary to neutron radiography, allowing a more detailed analysis of smaller areas. Special test cells adapted to both measuring methods are developed. Their electrode areas are radiographed either frontally or laterally. To enable locally resolved current density measurements, a printed circuit board with a segmented contact area is integrated into each of the test cells. The measuring technique used is based on compensated sensor resistors, which ensure a reactionless measurement. In addition, the temperature distribution and the pressure drop on the cathode side are recorded. In order to correlate the water distribution, the current density distribution and the pressure drop, neutron radiography and synchrotron radiography are both combined with locally resolved current density measurements. Furthermore, current density measurements are performed under constant laboratory conditions to study the variation of parameters. A measurement with a stack is also performed.

The experiments reveal fundamental interdependencies between different factors and the discharge of water. At a given air ratio, the geometry and the channel depth of the cathode flow field determine the velocity of the air flow and thus the capability to discharge water droplets. However, enhancing the flow speed does not only improve the operational stability but also increases the pressure drop. Cathode channels with hydrophilic surface properties provide an alternative, allowing for efficient water discharge even at low flow speeds. In particular, grid structures with hydrophilic cathode channels have the ability to combine stable operating performance with a very low pressure drop.

In a stack, low air ratios are desired for reasons of water autarky and energy efficiency. However, lowering the air ratio below a critical value causes voltage drops in single cells. The conclusions of the experimental studies represent the basis for future development aiming to increase the operational stability and the energy efficiency of the stack even at low air ratios.



## Inhaltsverzeichnis

<b>1</b>	<b>Einleitung .....</b>	<b>1</b>
<b>2</b>	<b>Direkt-Methanol-Brennstoffzellen .....</b>	<b>3</b>
2.1	Grundlagen .....	3
2.1.1	Funktionsprinzip .....	3
2.1.2	Zellkomponenten.....	4
2.1.3	Zellspannung und Wirkungsgrad .....	5
2.2	Betriebsparameter .....	9
2.3	Wasseraustrag .....	11
2.3.1	Strömung in Kanälen.....	12
2.3.2	Oberflächeneigenschaften .....	13
2.3.3	Ähnlichkeitstheoretische Betrachtung .....	14
2.4	Anwendung im System .....	17
2.5	Zusammenfassung .....	20
<b>3</b>	<b>Messmethoden .....</b>	<b>23</b>
3.1	Neutronenradiographie .....	23
3.1.1	Eigenschaften von Neutronenstrahlung .....	23
3.1.2	Erzeugung von Neutronenstrahlung .....	25
3.1.3	Der Forschungsreaktor BER II.....	26
3.1.4	Stand der Forschung und Bewertung .....	29
3.2	Synchrotronradiographie.....	30
3.2.1	Eigenschaften von Synchrotronstrahlung .....	30
3.2.2	Erzeugung von Synchrotronstrahlung .....	31
3.2.3	Der Elektronenspeicherring BESSY II.....	33
3.2.4	Stand der Forschung und Bewertung .....	33
3.3	Ortsaufgelöste Stromdichtemessung .....	35
3.3.1	Invasive Methoden .....	35
3.3.2	Simulation .....	38
3.4	Zusammenfassung .....	43
<b>4</b>	<b>Experimentelles .....</b>	<b>45</b>
4.1	Konstruktion von Messzellen .....	45
4.1.1	Grundsätzlicher Aufbau.....	45
4.1.2	Spezielle Entwicklungen .....	50
4.2	Präparation .....	59
4.2.1	Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten .....	59
4.2.2	Oberflächenbehandlung von Strömungsverteilerkanälen .....	60
4.3	Ortsaufgelöste Stromdichtemessung .....	63
4.3.1	Messgeräte .....	63
4.3.2	Erweiterungen .....	64

## Inhaltsverzeichnis

---

4.3.3	Versuchsanordnung .....	64
4.3.4	Datenerfassung und Auswertung .....	65
4.4	Neutronenradiographie.....	67
4.4.1	Versuchsanordnung .....	67
4.4.2	Auswertung von Radiogrammen .....	68
4.5	Synchrotronradiographie .....	72
4.5.1	Versuchsanordnung .....	72
4.5.2	Auswertung von Radiogrammen .....	73
4.6	Zusammenfassung.....	76
<b>5</b>	<b>Untersuchungen zum Wasseraustrag .....</b>	<b>79</b>
5.1	Neutronenradiographie.....	79
5.1.1	Einfluss der Strömungsverteilergeometrie .....	79
5.1.2	Einfluss von Polytetrafluorethen im Elektrodengewebe .....	85
5.1.3	Einfluss der Oberflächeneigenschaften der Kathodenkanäle .....	89
5.2	Synchrotronradiographie .....	105
5.3	Ortsaufgelöste Stromdichtemessung .....	115
5.3.1	Einfluss der Strömungsverteilergeometrie .....	116
5.3.2	Einfluss der Kanaltiefe.....	118
5.3.3	Einfluss von Polytetrafluorethen im Elektrodengewebe .....	123
5.3.4	Einfluss des Substrats und der mikroporösen Schicht.....	126
5.3.5	Einfluss der Oberflächeneigenschaften der Kathodenkanäle .....	129
5.4	Betriebsverhalten eines Stacks.....	146
5.5	Zusammenfassung.....	148
<b>6</b>	<b>Diskussion.....</b>	<b>151</b>
6.1	Messgenauigkeit der ortsaufgelösten Stromdichtemessung.....	151
6.2	Einflussgrößen des Wasseraustrags.....	153
6.3	Anwendung im System.....	156
6.4	Zusammenfassung.....	157
<b>7</b>	<b>Zusammenfassung und Ausblick .....</b>	<b>159</b>
<b>8</b>	<b>Literaturverzeichnis.....</b>	<b>163</b>
<b>9</b>	<b>Anhang .....</b>	<b>173</b>
9.1	Abbildungsverzeichnis.....	173
9.2	Tabellenverzeichnis.....	178
9.3	Verzeichnis der Akronyme und Formelzeichen.....	179
9.3.1	Akronyme .....	179
9.3.2	Lateinisch .....	180
9.3.3	Griechisch .....	182
9.3.4	Hochgestellte Indizes .....	182
9.3.5	Tiefgestellte Indizes.....	182

9.4	Konstanten und Stoffwerte.....	184
9.5	Zelldesigns.....	185
9.6	Strömungsverteilergeometrien.....	186
9.7	Membran-Elektroden-Einheiten .....	189
9.8	Messwerttabellen .....	193
9.8.1	Zu Unterkapitel 5.3.1 Einfluss der Strömungsverteilergeometrie.....	193
9.8.2	Zu Unterkapitel 5.3.2 Einfluss der Kanaltiefe.....	196
9.8.3	Zu Unterkapitel 5.3.3 Einfluss von Polytetrafluorethen im Elektrodengewebe.	204
9.8.4	Zu Unterkapitel 5.3.4 Einfluss des Substrats und der mikroporösen Schicht ..	207
9.8.5	Zu Unterkapitel 5.3.5 Einfluss der Oberflächeneigenschaften .....	210





## 1 Einleitung

Brennstoffzellen sind Energiewandler, die chemisch gebundene Energie auf direktem Weg in elektrische Energie umwandeln. Eine Voraussetzung dafür ist die Aufspaltung einer Gesamtreaktion in zwei Teilreaktionen, die räumlich getrennt voneinander im Anoden- und Kathodenraum ablaufen. Häufig können mit Brennstoffzellen höhere Wirkungsgrade erzielt werden als mit Wärmekraftmaschinen wie Verbrennungsmotoren, bei denen die chemisch gebundene Energie zunächst in Wärme und anschließend in mechanische Energie gewandelt wird.

Eine spezielle Art stellen Direkt-Methanol-Brennstoffzellen dar, die mit Methanol und Luft betrieben werden. Vorrangige Ziele bei der Entwicklung von Direkt-Methanol-Brennstoffzellen liegen neben der Kostensenkung in der Steigerung des Wirkungsgrads bei gleichzeitiger Reduktion der Alterungsrate. Inhomogenitäten bei der Versorgung mit Edukten und dem Abtransport der Produkte wirken sich negativ auf die Leistung und Lebensdauer aus und müssen begrenzt werden. Ansatzpunkte dazu sind zum einen die Materialien und Geometrien der Komponenten und zum anderen die Betriebsbedingungen. Im Fokus dieser Arbeit steht insbesondere der Austrag von flüssigem Wasser aus den Kanälen der Kathoden-Strömungsverteiler.

Bevor gezielt an Verbesserungen gearbeitet werden kann, müssen zunächst die Transportmechanismen flüssiger Wassertropfen aufgeklärt und ein Zusammenhang zwischen Wasseransammlungen in den Kathodenkanälen und den Leistungseigenschaften von Direkt-Methanol-Brennstoffzellen hergestellt werden. Die Neutronenradiographie ist eine Methode, mit der flüssiges Wasser während des Zellbetriebs detektiert werden kann. Die Bildung von Wassertropfen lässt sich mit örtlichen Auflösungen im Bereich von Zehntelmillimetern und zeitlichen Auflösungen von einigen Sekunden bis Minuten sichtbar machen. Wird diese Methode mit örtlich aufgelösten Stromdichtemessungen kombiniert, können Wasserverteilungen mit Stromdichteverteilungen korreliert werden. Eine zur Neutronenradiographie komplementäre Methode ist die Synchrotronradiographie. Sie beschränkt sich im Gegensatz zur Neutronenradiographie zwar auf Flächen unterhalb eines Quadratzentimeters, diese können aber mit höheren zeitlichen Auflösungen und örtlichen Auflösungen im Mikrometerbereich untersucht werden.

Im Rahmen dieser Arbeit wird in einem ersten Schritt die Methode der Neutronenradiographie, die überwiegend zur Untersuchung mit Wasserstoff betriebener Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen eingesetzt wird, auf Direkt-Methanol-Brennstoffzellen angewandt. Dazu werden Messzellen an die speziellen Anforderungen angepasst und mit einer Messtechnik für orts aufgelöste Temperatur- und Stromdichtemessungen ausgerüstet. In mehreren Messkampagnen werden Stromdichte- und Wasserverteilungen in Abhängigkeit von Betriebsparametern, Materialeigenschaften und Strömungsverteilergeometrien ermittelt. Die jeweils gewonnenen Erkenntnisse dienen als Grundlage für Weiterentwicklungen. Andere Messzellen werden für die Synchrotronradiographie optimiert. Am Ende der Entwicklungen stehen für Neutronen- und Synchrotronradiographie geeignete Messzellen, die eine simultane Erfassung der Temperatur- und Stromdichteverteilung sowie des kathodenseitigen Druckverlusts ermöglichen. Systematische Messungen im Labor bestätigen die erlangten Resultate

und erlauben fundierte Aussagen über Stellschrauben zur Homogenisierung der Stromdichteverteilung, Stabilisierung des Betriebsverhaltens und Reduktion des Druckverlusts.

Der Hauptteil der Arbeit gliedert sich in fünf Kapitel. Im zweiten Kapitel werden die Grundlagen der Direkt-Methanol-Brennstoffzellen vorgestellt. Ausgehend vom Funktionsprinzip werden die Aufgaben der einzelnen Zellkomponenten beschrieben und die Zusammenhänge zwischen Zellspannung und Wirkungsgrad hergestellt. Anschließend werden die Einflüsse der Betriebsparameter diskutiert. Ein Schwerpunkt liegt auf den Grundlagen des Wasseraustrags aus den Kathodenkanälen, bei denen Ähnlichkeitstheoretische Überlegungen einfließen. Das Kapitel schließt mit der Betrachtung der Anwendung von Direkt-Methanol-Brennstoffzellen im System, aus der sich Beschränkungen für die Wahl der Betriebsparameter und möglicher Strömungsverteilergeometrien ableiten.

Das dritte Kapitel umfasst die Grundlagen der angewandten Messmethoden, beginnend mit der Neutronenradiographie. Die unterschiedlich starke Abschwächung von Neutronenstrahlung durch verschiedene Elemente bildet die Basis dieser Methode. Weitere Inhalte sind die Erzeugung von Neutronenstrahlung sowie die besonderen Gegebenheiten des Forschungsreaktors BER II am Helmholtz-Zentrum Berlin, an dem die neutronenradiographischen Experimente durchgeführt werden. Der aktuelle Forschungsstand bezüglich der Anwendung der Neutronenradiographie im Bereich der Brennstoffzellen wird wiedergegeben und bewertet. In analoger Weise wird die Synchrotronradiographie behandelt, die am Elektronenspeicherring BESSY II des Helmholtz-Zentrums Berlin Anwendung findet. Als dritte Methode wird die orts aufgelöste Stromdichtemessung beschrieben, die mit neutronenradiographischen und synchrotronradiographischen Messungen kombiniert wird.

Der experimentelle Aufbau und die Durchführung von Experimenten ist Gegenstand des vierten Kapitels. Eine Voraussetzung für Messungen mit den oben genannten Methoden ist die Konstruktion und Entwicklung geeigneter Messzellen. Ebenso wie diese wird die notwendige Messtechnik zur Erfassung der Temperatur- und Stromdichte vorgestellt. Als weitere Punkte werden die Präparation von Membran-Elektroden-Einheiten und die Oberflächenbehandlung von Strömungsverteilerkanälen eingeschlossen.

Im fünften Kapitel werden die Messergebnisse nach Methoden geordnet zusammengetragen. Die einzelnen Experimente liefern schrittweise Erkenntnisse, die sich zu einem schlüssigen Gesamtbild der Wassertransportvorgänge in den Kathodenkanälen zusammenfügen.

Die Einflüsse unterschiedlicher Strömungsverteilergeometrien, Materialien und Oberflächeneigenschaften werden im sechsten Kapitel methodenübergreifend diskutiert und im Hinblick auf ihre Bedeutung bezüglich der Anwendung von Direkt-Methanol-Brennstoffzellen im System bewertet. Zusätzlich wird die Messgenauigkeit der orts aufgelösten Stromdichtemessung betrachtet.

Das siebte Kapitel enthält eine Zusammenfassung der Arbeit und gibt einen Ausblick über mögliche weiterführende Arbeiten und konkrete Maßnahmen zur Verbesserung des Wasseraustrags mit dem Ziel, die Stromdichteverteilung zu homogenisieren, die Betriebsstabilität zu erhöhen, den Systemwirkungsgrad zu steigern und die Alterungsrate zu verringern.

## 2 Direkt-Methanol-Brennstoffzellen

Im Vergleich zu flüssigem und komprimiertem gasförmigen Wasserstoff verfügt flüssiges Methanol über eine höhere volumetrische Energiedichte. Dies und die einfache Handhabbarkeit der Flüssigkeit machen Methanol zu einem interessanten Kraftstoff für Brennstoffzellen.

### 2.1 Grundlagen

In diesem Kapitel werden die elektrochemischen Grundlagen von flüssig betriebenen Direkt-Methanol-Brennstoffzellen (DMFCs<sup>a</sup>) und deren Aufbau behandelt. Ähnliche und darüber hinausgehende Ausführungen finden sich beispielsweise in [1–3].

#### 2.1.1 Funktionsprinzip

Eine vereinfachte Darstellung des Aufbaus und des Funktionsprinzips zeigt Abbildung 2.1.

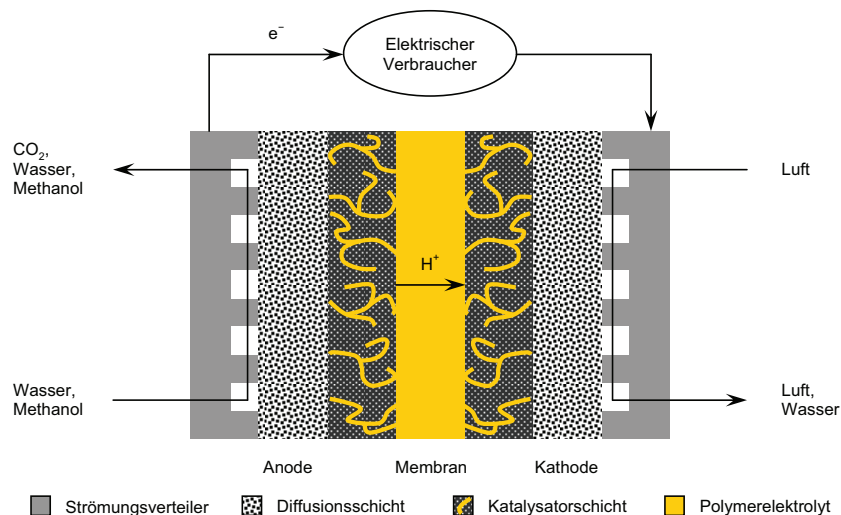


Abbildung 2.1: Aufbau und Funktionsprinzip einer Direkt-Methanol-Brennstoffzelle

Ein flüssiges Gemisch aus Wasser und Methanol wird in den Strömungsverteiler der Anodenseite geleitet. Von dort diffundiert es durch die Diffusionsschicht (GDL<sup>b</sup>) und weiter in die Katalysatorschicht (CL<sup>c</sup>). An der Dreiphasengrenze zwischen Flüssigkeit, Katalysatorpartikel und Polymerelektrolyt findet die Anodenreaktion statt.

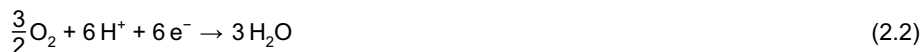


<sup>a</sup> Direct methanol fuel cells

<sup>b</sup> Gas diffusion layer

<sup>c</sup> Catalyst layer

Aus Methanol und Wasser entstehen Kohlenstoffdioxid, Protonen und Elektronen. Das Kohlenstoffdioxid verlässt den Anodenraum gasförmig über den Anoden-Strömungsverteiler, während die Protonen über die Protonenleitung des Polymerelektrolyten zur Kathodenseite gelangen. Die Elektronen werden über die Anoden-Diffusionsschicht und den Anoden-Strömungsverteiler elektrisch nach außen geleitet, wo sie einen elektrischen Verbraucher passieren und in den Kathoden-Strömungsverteiler gespeist werden. Von dort erreichen sie über die Kathoden-Diffusionsschicht die Katalysatorpartikel der Kathodenkatalysatorschicht. An der Dreiphasengrenze zwischen Luft, Katalysatorpartikel und Polymerelektrolyt findet die Kathodenreaktion statt.



Beide Teilreaktionen ergänzen sich zur Gesamtreaktion, der Bildung von Kohlenstoffdioxid und Wasser aus Methanol und Sauerstoff.



Anders als bei der gewöhnlichen Verbrennung von Methanol ermöglicht die getrennte Bewegung der Ladungsträger Elektronen und Protonen die unmittelbare Umwandlung von chemischer in elektrische Energie.

### 2.1.2 Zellkomponenten

Die Hauptbestandteile einer DMFC sind in Abbildung 2.1 schematisch angedeutet. Die zentrale Komponente ist der in der Mitte liegende Polymerelektrolyt in Form einer Membran. Seine Aufgabe ist es, Protonen zu leiten und die Reaktionsräume voneinander abzutrennen. Im Idealfall wäre die Membran vollständig undurchlässig für Flüssigkeiten, Gase und Elektronen bei gleichzeitig hoher protonischer Leitfähigkeit. Heute kommt häufig ein perfluoriertes Sulfonsäurepolymer zum Einsatz. Bedingt durch den Protonenleitungsmechanismus über Sulfonsäuregruppen in wassergefüllten Mikroporen können jedoch Wasser und Methanol von der Anoden- zur Kathodenseite diffundieren.

In den angrenzenden Katalysatorschichten finden die Anoden- und Kathodenreaktion statt. Um schon bei geringen Temperaturen zwischen 50 und 80 °C ausreichende Reaktionsgeschwindigkeiten zu erreichen, werden Edelmetallkatalysatoren eingesetzt, die die Aktivierungsenergie der Reaktionen herabsetzen. Gegenwärtig werden kathodenseitig Platin und anodenseitig eine Legierung aus Platin und Ruthenium verwendet. Das Ruthenium trägt dazu bei, Belegungen der Platinpartikel mit Kohlenstoffmonoxid zu minimieren, das als Zwischenprodukt der Anodenreaktion auftritt. Ziel ist es, eine möglichst hohe katalytische Aktivität bei geringem Einsatz von Edelmetall zu erreichen. Um die Ausdehnung der Dreiphasengrenze zwischen Reaktanden, Katalysatorpartikeln und Elektrolyt zu erhöhen, muss einerseits die Katalysatorschicht offene Poren aufweisen, durch die die Reaktanden antransportiert und die Produkte abtransportiert werden können. Andererseits kann die Grenzfläche zwischen Elektrolyt und Katalysatorpartikeln erhöht werden, indem Teile des Polymerelektrolyten die Katalysatorschicht durchsetzen. Kohlenstoffgeträgerte Katalysatorpartikel vergrößern zusätzlich die Oberfläche der Edelmetallpartikel. Gleichzeitig muss die



elektrische Leitfähigkeit der Katalysatorschicht über Edelmetall- und Kohlenstoffpartikel sichergestellt werden.

Die Diffusionsschichten haben im Wesentlichen drei Aufgaben: den Transport der Edukte zu den Katalysatorschichten, den Abtransport der Produkte zu den Strömungsverteilern und die Leitung von Elektronen. Derzeit werden überwiegend kohlenstoffbasierte Materialien in Form von Kohlenstoffpapier, -vlies und -gewebe eingesetzt. Um den Verbund mit den Katalysatorschichten zu verbessern, den Transport von Edukten und Produkten zu homogenisieren und die Permeation von Wasser und Methanol zu verringern, wird vor allem Kohlenstoffgewebe um eine mikroporöse Schicht (MPL<sup>a</sup>) aus Kohlenstoffpartikeln als Mittler zwischen Gewebe und Katalysatorschicht ergänzt. Zusammen mit den Katalysatorschichten bilden die Diffusionsschichten jeweils eine Elektrode. Der Verbund aus Anode, Membran und Kathode wird Membran-Elektroden-Einheit (MEA<sup>b</sup>) genannt.

Mit Hilfe der Strömungsverteiler werden die Reaktanden möglichst gleichmäßig über die Flächen der Diffusionsschichten geleitet. In Strömungsrichtung reichern sich die Edukte ab und die Produkte nehmen an Konzentration zu. Unter üblichen Betriebsbedingungen bilden sich auf beiden Seiten Zweiphasenströmungen aus: an der Anodenseite eine Strömung aus Wasser, Methanol und gasförmigen Kohlenstoffdioxidblasen und an der Kathodenseite eine Strömung aus Luft und flüssigen Wassertropfen. Bei einer vertikalen Anordnung der Zelle und Gegenstrombetrieb, das heißt, wenn die Anodenseite von unten nach oben durchströmt wird und die Kathodenseite in umgekehrter Richtung, kann die Schwerkraft den Austrag von Gasblasen und Wassertropfen unterstützen. Häufig bestehen die Strömungsverteiler aus graphitischen Platten, in die Kanalstrukturen mit verschiedenen Geometrien eingearbeitet sind. Daneben kommen auch Strömungsverteiler aus Metall zum Einsatz. In jedem Fall müssen die Strömungsverteiler chemisch beständig und elektrisch leitfähig sein. Mit stabilen Endplatten aus Metall werden die inneren Bestandteile der DMFC zusammengehalten.

### 2.1.3 Zellspannung und Wirkungsgrad

Zwischen der elektrischen Arbeit  $W$ , der Leistung  $P$ , der Zeit  $t$ , der Spannung  $U$ , der Stromstärke  $I$  und der Ladung  $Q$  besteht der Zusammenhang

$$W = P \cdot t = U \cdot I \cdot t = U \cdot Q. \quad (2.4)$$

Mit dem Faraday'schen Gesetz

$$Q = n \cdot e \cdot z \cdot N_A = n \cdot z \cdot F \quad (2.5)$$

folgt

$$\frac{W}{n} = U \cdot z \cdot F. \quad (2.6)$$

Dabei ist  $n$  die Stoffmenge,  $e$  die Elementarladung,  $z$  die Anzahl der Elektronen pro Formeleinheit,  $N_A$  die Avogadro-Konstante und  $F$  die Faraday-Konstante.

<sup>a</sup> Microporous layer

<sup>b</sup> Membrane electrode assembly

## 2 Direkt-Methanol-Brennstoffzellen

---

Aus der Reaktionsenthalpie  $\Delta H_R^0$  der Gesamtreaktion bei Standardbedingungen<sup>a</sup> kann damit die thermoneutrale Spannung  $U_{th}^0$  berechnet werden, die theoretisch erreicht würde, wenn die gesamte stoffgebundene Energie nutzbar wäre. Abhängig davon, ob das Produktwasser gasförmig (g) oder flüssig (l) aus der Reaktion hervorgeht, ergibt sich die Heizwertspannung

$$U_H^0 = U_{th,g}^0 = -\frac{\Delta H_{R,g}^0}{z \cdot F} \quad (2.7)$$

oder analog die Brennwertspannung

$$U_B^0 = U_{th,l}^0 = -\frac{\Delta H_{R,l}^0}{z \cdot F} \quad (2.8)$$

Die Berechnung der Reaktionsenthalpien aus den Standard-Bildungsenthalpien (Anhang 9.4, Tabelle 9.2) liefert die Werte 1,03 V<sup>b</sup> für die Heizwertspannung und 1,25 V für die Brennwertspannung.

Die bei Standardbedingungen nutzbare Energie wird durch die Änderung der Gibbs-Energie  $\Delta G_R^0$  der Reaktion ausgedrückt. Mit der Temperatur  $T^0$  und der Entropieänderung  $\Delta S_R^0$  der Reaktion gilt im isothermen Fall

$$\Delta G_R^0 = \Delta H_R^0 - T^0 \cdot \Delta S_R^0 \quad (2.9)$$

Damit lassen sich die reversiblen Zellspannungen

$$U_{rev,g}^0 = -\frac{\Delta G_{R,g}^0}{z \cdot F} \quad (2.10)$$

für gasförmiges Produktwasser und

$$U_{rev,l}^0 = -\frac{\Delta G_{R,l}^0}{z \cdot F} \quad (2.11)$$

für flüssiges Produktwasser bestimmen.  $U_{rev,g}^0$  und  $U_{rev,l}^0$  nehmen die Werte 1,17 und 1,21 V an.

Der thermodynamische Wirkungsgrad ist definiert als das Verhältnis der maximal nutzbaren elektrischen Energie zur Reaktionsenthalpie.

$$\eta_{th} = \frac{\Delta G_R^0}{\Delta H_R^0} = \frac{\Delta H_R^0 - T^0 \cdot \Delta S_R^0}{\Delta H_R^0} = 1 - \frac{T^0 \cdot \Delta S_R^0}{\Delta H_R^0} = \frac{U_{rev}^0}{U_{th}^0} \quad (2.12)$$

Ist die Entropieänderung der Reaktion positiv, ergeben sich Werte größer eins.

---

<sup>a</sup>  $T^0 = 298,15 \text{ K}$ ,  $p^0 = 1 \text{ bar}$

<sup>b</sup> Zur Berechnung wird Gleichung 2.3 auf der Eduktseite um flüssiges  $H_2O$  und auf der Produktseite um gasförmiges  $H_2O$  ergänzt.

Tabelle 2.1 fasst die Werte der thermoneutralen Spannung, der reversiblen Spannung und des thermodynamischen Wirkungsgrads zusammen.

Tabelle 2.1: Thermoneutrale Spannung, reversible Spannung und thermodynamischer Wirkungsgrad

Zustand Produktwasser	$U_{th}^0$ [V]	$U_{rev}^0$ [V]	$\eta_{th}$ [%]
gasförmig	1,03	1,17	114
flüssig	1,25	1,21	97

Die Nernstspannung  $U_N$  erlaubt die Berechnung der maximal möglichen Zellspannung bei Bedingungen, die vom Standardzustand abweichen. Mit der molaren Gaskonstante  $R$  gilt

$$U_N = U_{rev}^0 - \frac{R \cdot T}{z \cdot F} \cdot \ln \left( \frac{a_{H_2O}^2 \cdot a_{CO_2}}{a_{CH_3OH} \cdot a_{O_2}^{3/2}} \right). \quad (2.13)$$

Neben der Temperatur gehen über die Aktivitäten  $a$  der Produkte und Edukte auch Änderungen der Drücke und Konzentrationen ein.

Im realen Betrieb wird die Zellspannung durch verschiedene Einflüsse gemindert. Eine schematische Darstellung der Zellspannung  $U_z$  in Abhängigkeit von der Belastungsstromstärke  $I_z$  zeigt Abbildung 2.2.

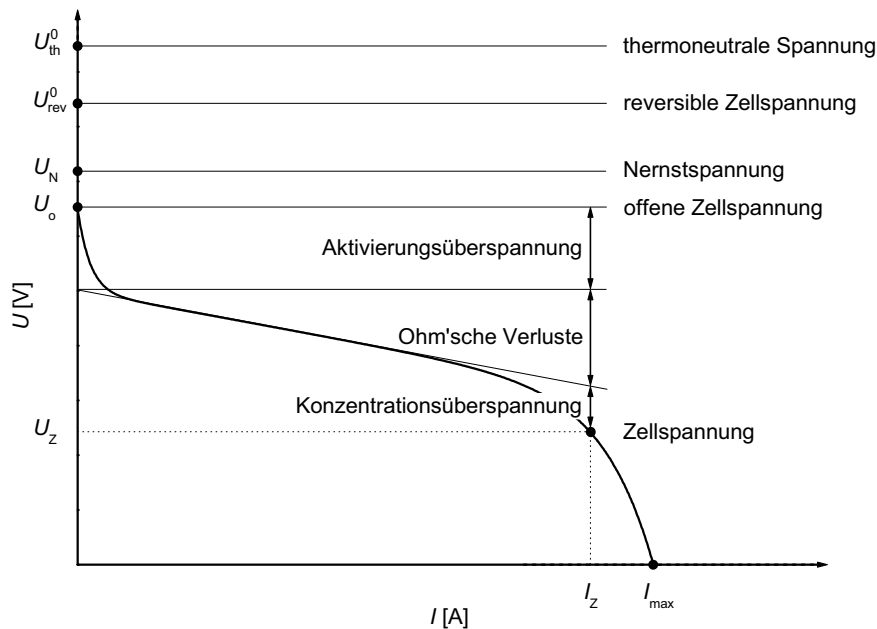


Abbildung 2.2: Schematische Darstellung einer Strom-Spannungs-Kurve

Schon im unbelasteten Zustand permeiert Methanol durch die Membran, reagiert an der Kathodenseite mit Sauerstoff und führt zu einer Mischpotentialbildung, die die offene Zell-

spannung  $U_o$  auf einen Wert unterhalb der Nernstspannung senkt. Unter zunehmender Strombelastung fällt die Zellspannung zunächst stark ab, sinkt dann nahezu linear und geht schließlich bis auf 0 V zurück. In diesem Punkt wird der maximale Strom  $I_{\max}$  erreicht.

Der starke Spannungsabfall bei geringen Strömen wird als Aktivierungsüberspannung bezeichnet und geht auf endliche Geschwindigkeiten des Ladungsdurchtritts an den elektrochemischen Grenzflächen zurück. Der lineare Bereich lässt sich mit Ohm'schen Widerständen der Zellkomponenten erklären. Bei hohen Strömen werden die Reaktanden nicht ausreichend schnell antransportiert, so dass die Konzentrationen an den elektrochemisch aktiven Schichten abnehmen. Der daraus resultierende Spannungsabfall wird Konzentrationsüberspannung genannt.

Mit der Kenntnis der Zellspannung kann der Spannungswirkungsgrad  $\eta_U$  berechnet werden.

$$\eta_U = \frac{U_z}{U_{\text{rev}}^0} \quad (2.14)$$

Er setzt die Zellspannung ins Verhältnis zur reversiblen Zellspannung und ermöglicht damit den Vergleich zwischen maximal möglicher Spannung bei Standardbedingungen und der tatsächlichen Zellspannung. Aus dem Verlauf der Strom-Spannungs-Kurve (Abbildung 2.2) folgt, dass der Spannungswirkungsgrad bei geringen Strömen maximal ist und mit wachsenden Strömen kontinuierlich abnimmt.

Aus dem Produkt des thermodynamischen Wirkungsgrads und des Spannungswirkungsgrads wird der Zellwirkungsgrad  $\eta_z$  gebildet.

$$\eta_z = \eta_{\text{th}} \cdot \eta_U = \frac{U_z}{U_{\text{th}}^0} \quad (2.15)$$

Er vergleicht Zellspannung und thermoneutrale Spannung und bezieht damit die in der Zelle erzeugte elektrische Energie auf die gesamte chemisch gebundene Energie der Reaktanden. Ebenso wie der Spannungswirkungsgrad nimmt der Zellwirkungsgrad mit zunehmender Strombelastung ab.

Tabelle 2.2 gibt beispielhaft Werte für die Zellspannung einer DMFC bei verschiedenen Stromdichten  $j$  an, die heute erreichbar sind. Die zugehörigen Spannungs- und Zellwirkungsgrade gelten jeweils für gasförmiges Produktwasser.

Tabelle 2.2: Zellspannung, Spannungs- und Zellwirkungsgrad in Abhängigkeit von der Stromdichte

$j$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$U_z$ [mV]	$\eta_U$ [%]	$\eta_z$ [%]
50	560	47,9	54,4
150	465	39,7	45,1
250	380	32,5	36,9

## 2.2 Betriebsparameter

Zu den Betriebsparametern einer DMFC gehören neben der Zellspannung und der Stromdichte die Temperatur  $T$ , der Druck  $p$ , die Methanolkonzentration  $c_M$  sowie die Stöchiometriefaktoren für Luft (Luftzahl)  $\lambda_L$  und Methanol  $\lambda_M$ . Mit steigender Temperatur nimmt zwar laut Nernstgleichung (2.13) die maximale Zellspannung ab, unter Belastung überwiegt aber ein beschleunigender Effekt auf die Reaktionskinetik und die Stofftransportprozesse. Die eintretenden Eduktstoffmengenströme und inhomogen ablaufende Reaktionen können zu lokal unterschiedlichen Temperaturen führen, die sich ihrerseits auf die internen Prozesse auswirken und Inhomogenitäten verstärken können.

Der Druck und damit der Partialdruck von Sauerstoff und Kohlenstoffdioxid gehen über die Aktivitäten ebenfalls in die Nernstgleichung ein. Einerseits hebt ein erhöhter Sauerstoffpartialdruck die Zellspannung, andererseits ist es aufwendig und in der Anwendung meist nicht lohnend, den Luftdruck mit Hilfe eines Kompressors zu erhöhen.

Die Methanolkonzentration hat zwei gegensätzliche Einflüsse auf die Zellspannung. An der Anode steigert eine erhöhte Methanolkonzentration die Reaktionsrate, gleichzeitig wird aber auch die Methanolpermeation durch die Membran und damit die Mischpotentialbildung an der Kathode verstärkt.

Die stöchiometrischen Faktoren geben das Verhältnis der zugeführten Stoffmengenströme von Luft und Methanol  $\dot{n}_L$  und  $\dot{n}_M$  zu den für vollständig ablaufende Reaktionen notwendigen Eduktstoffmengenströmen  $\dot{n}_{L,\text{stöch}}$  und  $\dot{n}_{M,\text{stöch}}$  an.

$$\lambda_L = \frac{\dot{n}_L}{\dot{n}_{L,\text{stöch}}} = \frac{\dot{n}_{O_2}}{\dot{n}_{O_2,\text{stöch}}} \quad (2.16)$$

$$\lambda_M = \frac{\dot{n}_M}{\dot{n}_{M,\text{stöch}}} \quad (2.17)$$

Dabei ist

$$\dot{n}_{O_2} = x_{O_2} \cdot \dot{n}_L \quad (2.18)$$

mit  $x_{O_2}$  als dem Volumenanteil von Sauerstoff in Luft. Die notwendigen Eduktstoffmengenströme hängen direkt von der Stromstärke ab. Im stationären Zustand gilt

$$I = \frac{Q}{t} \quad (2.19)$$

Mit (2.3) und (2.5) folgt

$$\dot{n}_{M,\text{stöch}} = \frac{I}{z \cdot F} \quad (2.20)$$

$$\dot{n}_{O_2,\text{stöch}} = \frac{3}{2} \cdot \frac{I}{z \cdot F} \quad (2.21)$$



und damit

$$\lambda_M = \frac{\dot{n}_M}{\frac{I}{z \cdot F}}, \quad (2.22)$$

$$\lambda_L = \frac{\dot{n}_{O_2}}{\frac{3}{2} \cdot \frac{I}{z \cdot F}}. \quad (2.23)$$

Bei Lambdawerten kleiner eins herrscht Unterversorgung, bei Lambdawerten größer eins ist der Eduktstoffmengenstrom entsprechend größer als für die elektrochemischen Reaktionen erforderlich. Da aber Methanol nicht nur durch die Anodenreaktion verbraucht wird, sondern auch durch die Membran permeiert und Sauerstoff neben der Kathodenreaktion für die direkte Reaktion mit Methanol benötigt wird, können auch bei Lambdawerten größer eins Verarmungszustände auftreten.

Bei ausreichender Versorgung der Anodenseite mit Methanol und der Kathodenseite mit Sauerstoff bilden sich zwar Konzentrationsgradienten entlang der Strömungsrichtung aus und die Stromdichte passt sich lokal den Eduktkonzentrationen an, aber die Bewegungsrichtung der Protonen bleibt über der gesamten Elektrodenfläche von der Anode zur Kathode gerichtet. Die Stromdichte wird in dieser Richtung als positiv bezeichnet. Nach [4–8] kann ein besonderer Betriebszustand erreicht werden, wenn die Sauerstoffkonzentration an der Kathodenseite nur noch in einem Teilbereich genügt, um sowohl Produktwasser nach der Kathodenreaktion (2.2) zu bilden als auch mit permeiertem Methanol zu reagieren. Abbildung 2.3 verdeutlicht diesen Betriebszustand schematisch.

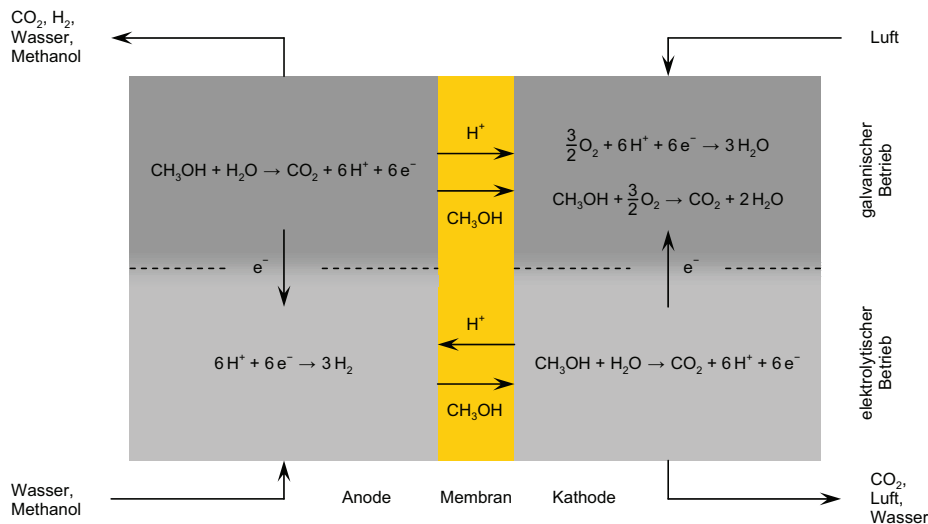


Abbildung 2.3: Bifunktionaler Modus einer Direkt-Methanol-Brennstoffzelle

Die Anode wird von unten nach oben mit Wasser und Methanol durchströmt, wobei die Methanolkonzentration über der gesamten aktiven Fläche ausreichend hoch ist, so dass keine Verarmung auftritt. Ein Teil des Methanols permeiert durch die Membran zur Kathode,

die von oben nach unten mit Luft durchströmt wird. Ist die Luftmenge nicht ausreichend groß, spaltet sich die Zelle in zwei Teilbereiche auf. Im oberen Bereich nahe dem Lufteintritt findet die gewöhnliche Kathodenreaktion statt. Zusätzlich wird Sauerstoff für die Reaktion mit Methanol benötigt. Beide Reaktionen können im unteren Bereich, in dem kein Sauerstoff mehr verfügbar ist, nicht mehr ablaufen. Stattdessen bildet sich ein elektrolytisches Regime aus. Methanol reagiert mit Wasser zu Kohlenstoffdioxid, Protonen und Elektronen. Die Protonen bewegen sich in umgekehrter Richtung durch die Membran zur Anode, wo sie mit Elektronen Wasserstoff bilden. Damit ist die Stromdichte im unteren, elektrolytischen Bereich der Zelle negativ. Die Freisetzung und der Verbrauch von Elektronen bei den verschiedenen Reaktionen werden über Querleitung in den elektrisch leitfähigen Komponenten der Zelle ausgeglichen.

In der Anwendung ist dieser sogenannte bifunktionale Modus unerwünscht. Im unbelasteten Zustand führt er zu Methanolverbrauch und internen Zellströmen. Die offene Zellspannung wird deutlich reduziert und die Bildung von Wasserstoff kann ein Sicherheitsrisiko bedeuten. Unter Last treten bei vorgegebener Gesamtstromstärke im galvanischen Bereich erhöhte Ströme auf, die die negativen Ströme im elektrolytischen Bereich kompensieren müssen. Die Leistung der Zelle wird gemindert, zusätzlich können lokal erhöhte Temperaturen in Kombination mit den erhöhten Strömen zu einer beschleunigten Alterungsrate der elektrochemisch aktiven Schichten führen [9–10]. Der bifunktionale Modus tritt nicht nur bei Unterversorgung der gesamten Kathodenfläche aufgrund eines zu geringen Luftmengenstroms auf, sondern auch dann, wenn lokale Wasseransammlungen den Sauerstofftransport zu stark hemmen.

Eine Ausnahme bildet die gezielte kurzzeitige Anwendung des bifunktionalen Modus zur Leistungsbelegung. Bei kontinuierlichem Betrieb einer DMFC nimmt die Leistung mit der Zeit ab, wobei ein Teil des Leistungsrückgangs reversibel ist [11–13]. Durch kurzzeitige Luftverarmung kann die Leistung maximal um diesen reversiblen Anteil angehoben werden [14]. Periodisch angewandt ist es damit möglich, die durchschnittliche Leistung zu erhöhen.

### 2.3 Wasseraustrag

Bei einer DMFC ist das Wasseraufkommen an der Kathodenseite im Vergleich zu dem bei einer mit Wasserstoff betriebenen Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle (PEFC<sup>a</sup>) wesentlich größer, da nicht nur Produktwasser anfällt, sondern zusätzlich Wasser und Methanol durch die Membran permeieren. Ein Teil des Wassers verdampft und wird gasförmig mit dem Luftstrom ausgetragen. Das verbleibende flüssige Wasser wird durch die Poren der Katalysator- und Diffusionsschicht bis in den Strömungskanal transportiert und von dort ebenfalls mit dem Luftstrom abgeführt. Ungünstige Benetzungseigenschaften und Strömungsverhältnisse können in den Schichten und Strömungskanälen zu Flutungen führen, die den Sauerstofftransport erschweren und einen stabilen Zellbetrieb verhindern [15–20].

Die Zugabe von Polytetrafluorethen (PTFE) kann sowohl in den Katalysatorschichten als auch in den Diffusionsschichten den Stofftransport verbessernd beeinflussen, indem wasserabweisende offene Poren für einen effizienten Sauerstofftransport sorgen [21–27]. Über die genaue Zusammensetzung der Schichten gibt es in der Literatur unterschiedliche

---

<sup>a</sup> Polymer electrolyte fuel cell

Angaben. Untersuchungen mit einer mikroporösen Schicht und Kohlenstoffpapier als Kathoden-Diffusionsschicht ergeben, dass ein Massenanteil von 40 % PTFE in der mikroporösen Schicht vorteilhaft ist. Ein höherer Massenanteil verringert dagegen das Porenvolumen und erschwert den Sauerstofftransport. Im Kohlenstoffpapier führen schon geringere PTFE-Anteile zur Bildung von hinderlichen PTFE-Filmen, die besten Ergebnisse werden ohne PTFE erzielt [23]. Nach neueren Messungen sind sowohl in der mikroporösen Schicht als auch im Kohlenstoffpapier an der Kathode Massenanteile von 20 % PTFE optimal [24]. Da die Betriebsbedingungen und Eigenschaften der übrigen Zellkomponenten bei der Optimierung eine Rolle spielen, muss die genaue Zusammensetzung der Schichten im konkreten Einzelfall untersucht werden.

### 2.3.1 Strömung in Kanälen

Für den Wasseraustrag aus den Strömungskanälen sind hauptsächlich drei Faktoren ausschlaggebend: der Luftmengenstrom, die Geometrie der Kanäle und die Kombination der Oberflächeneigenschaften von Diffusionsschicht und Kanaloberfläche. Über den Luftmengenstrom kann die Strömungsgeschwindigkeit beeinflusst werden und damit der Druckverlust und das Vermögen, Wassertropfen voranzutreiben. Ähnliches gilt für die Geometrie. Über den Kanalquerschnitt und die Anzahl parallel durchströmter Kanäle kann die Strömungsgeschwindigkeit bei vorgegebenem Luftmengenstrom in einem weiten Bereich variiert werden. Aus der idealen Gasgleichung folgt

$$\dot{V}_L = \frac{\dot{n}_L \cdot R \cdot T}{p} \quad (2.24)$$

mit dem Luftvolumenstrom  $\dot{V}_L$ . Dividiert durch die Summe aller Querschnitte paralleler Kanäle des Kathoden-Strömungsverteilers  $A_{K,ges}$  ergibt sich die durchschnittliche Strömungsgeschwindigkeit der Luft zu

$$v_L = \frac{\dot{V}_L}{A_{K,ges}}. \quad (2.25)$$

Für laminare Strömungen in den Kanälen und unter Vernachlässigung der Einlaufstrecke kann der Druckverlust  $\Delta p$ , das heißt die Druckdifferenz zwischen Kanaleintritt und -austritt, berechnet werden [28, B 50–B 51].

$$\Delta p = 32 \cdot \frac{\eta_L \cdot v_L \cdot l_K}{d_h^2} \quad (2.26)$$

Dabei sind  $\eta_L$  die dynamische Viskosität der Luft,  $l_K$  die Kanallänge eines einzelnen Kanals und  $d_h$  der hydraulische Kanaldurchmesser. Dieser kann aus der Kanalgeometrie mit der Querschnittsfläche  $A_K$ , dem Umfang  $U_K$ , der Kanaltiefe beziehungsweise Kanalhöhe  $h_K$  und der Kanalbreite  $b_K$  ermittelt werden.

$$d_h = 4 \cdot \frac{A_K}{U_K} = 2 \cdot \frac{h_K \cdot b_K}{h_K + b_K} \quad (2.27)$$

Zur Kanalgeometrie finden sich in der Literatur zahlreiche Untersuchungen sowohl im Bereich der PEFC [29–34] als auch im Bereich der DMFC [35–42], dabei stehen die Auswirkungen der Geometrie auf die Leistung und den Druckverlust im Vordergrund. In [30] werden Strömungsverteiler mit Spiraldesign vorgestellt, die die Konzentrationsgradienten der Edukte verringern können. Nach [35] verbessern sich der Wasseraustrag und die Betriebsstabilität mit abnehmender Kanaltiefe und steigendem Druckverlust. [36] vergleicht Kanalstrukturen mit parallelen Kanälen, einem einzelnen Mäanderkanal und einer Gitterstruktur. Der einzelne Kanal zeigt zwar den höchsten Druckverlust, aber auch die beste Leistung und den stabilsten Zellbetrieb. Parallele Kanäle dagegen führen zu einer oszillierenden Zellspannung und bei hohen Strombelastungen zum Leistungseinbruch. Gitterstrukturen neigen bei geringen Luftzahlen zu leistungsmindernden Wasseransammlungen, bei mittleren Luftzahlen hingegen sind Leistung und Stabilität mit der eines einzelnen Kanals vergleichbar. In diesem Fall ist der geringe Druckverlust der Gitterstruktur von Vorteil [37].

### 2.3.2 Oberflächeneigenschaften

Die Oberflächeneigenschaften und die Form der Kanäle bestimmen, wie stark Tropfen anhaften und welche Kräfte benötigt werden, um sie zu bewegen. Hydrophile Eigenschaften bewirken stärkere Adhäsionskräfte zwischen Tropfen und Oberfläche als hydrophobe. Im Extremfall bilden sich ein dünner Wasserfilm auf hydrophilen Oberflächen und kaum anhaftende Tröpfchen auf hydrophoben Oberflächen. Der Winkel  $\theta$ , den die Oberfläche eines Tropfens mit einer Feststoffoberfläche bildet, wird Kontaktwinkel genannt. Für hydrophile Oberflächen ergeben sich kleine Kontaktwinkel, für hydrophobe große (Abbildung 2.4).

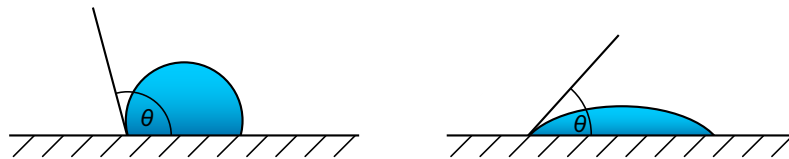


Abbildung 2.4: Kontaktwinkel eines Tropfens auf verschiedenen Oberflächen;  
links: hydrophobe Oberfläche, rechts: hydrophile Oberfläche

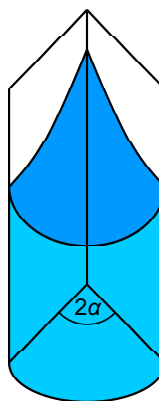


Abbildung 2.5: Flüssigkeit in einer Kanalkante

Die Kombination von Kontaktwinkel und Kanalgeometrie entscheidet darüber, ob Tropfen durch einen Luftstrom und mit Hilfe der Schwerkraft fortbewegt werden müssen oder ob sie

sich selbstständig bewegen. Letzteres geschieht, wenn die sogenannte Concus-Finn-Bedingung

$$\theta < 90^\circ - \alpha \quad (2.28)$$

erfüllt ist [43–44]. Sie gibt Auskunft darüber, ob Flüssigkeit in einer Kanalkante mit dem Winkel  $2\alpha$  eine stabile Oberfläche bildet (Bedingung nicht erfüllt, Abbildung 2.5) oder ob die Kapillarwirkung zu einer spontanen Benetzung führt (Bedingung erfüllt). Werden rechtwinklige Kanäle verwendet ( $\alpha = 45^\circ$ ), tritt spontane Benetzung bei Kontaktwinkeln kleiner als  $45^\circ$  auf. Spitze Kanalwinkel erlauben gemäß (2.28) größere Kontaktwinkel. Dieser Umstand kann gezielt dazu genutzt werden, Wasser aus den Kathodenkanälen abzuleiten. In [45] wird beispielsweise ein Kanaldesign vorgestellt, bei dem in die Kanäle mehrere parallele v-förmige Rinnen eingearbeitet sind, in denen das Wasser abfließen kann.

Neben den chemischen Eigenschaften von Flüssigkeit und Kanaloberfläche hat die Oberflächenstruktur einen Einfluss auf den Kontaktwinkel. Raue Strukturen können sowohl hydrophobe als auch hydrophile Eigenschaften verstärken, das heißt hydrophobe Oberflächen hydrophober und hydrophile hydrophiler machen. Im hydrophilen Fall können Kapillarkräfte zur vollständigen Benetzung führen [46–47].

In der Literatur werden die Auswirkungen unterschiedlicher Oberflächeneigenschaften auf die Tropfenbewegung und den Wasseraustrag diskutiert [48–55]. Ähnlich wie raue Oberflächen können mikrostrukturierte Oberflächen eine Dochtwirkung zeigen, die je nach Design unterschiedlich stark ausgeprägt ist [49]. Tropfen mit größerem Kontaktwinkel bieten der Strömung mehr Angriffsfläche als Tropfen mit kleinerem Kontaktwinkel sowie Filme und lassen sich daher leichter bewegen. Größere Kontaktwinkel infolge einer hydrophoberen GDL wirken sich aber nur bei hohen Luftzahlen positiv aus [51]. Nach [52] enthalten Kanäle mit hydrophober Beschichtung zwar insgesamt mehr Wasser, die Ansammlungen sind aber zahlreicher und kleiner und erlauben bei hohen Stromdichten eine bessere Zelleistung. Nach [53] kann eine hydrophobe Stegfläche der Strömungsverteiler den Wasseraustrag aus der GDL begünstigen. Ebenso bewirken hydrophile Kanaloberflächen geringere Wasseransammlungen innerhalb der GDL [54]. In beiden Fällen ist der verbesserte Wasseraustrag auf unterschiedliche Benetzbarkeiten in den Kanälen und unterhalb der Stege zurückzuführen, denn auf Oberflächen mit einem Gradienten der Benetzbarkeit können sich Tropfen selbst entgegen der Schwerkraft von hydrophob zu hydrophil bewegen [55].

### 2.3.3 Ähnlichkeitstheoretische Betrachtung

Zwischen Experimenten im Labor und der praktischen Anwendung steht häufig eine Maßstabsvergrößerung. Kleine Messzellen sind leichter zu handhaben und mit einem geringeren Materialaufwand verbunden als große. Zusätzlich erfordern einige Analysemethoden spezielle Abmessungen und Designs, die in der Praxis nicht angewandt werden. Um dennoch aus Laborversuchen aussagekräftige Ergebnisse für die Anwendung zu gewinnen, muss die Vergleichbarkeit des untersuchten Effekts in beiden Modellen gegeben sein.

In diesem Zusammenhang ist das Buckingham'sche  $\Pi$ -Theorem, ein grundlegendes Theorem der Ähnlichkeitstheorie und Dimensionsanalyse, ein hilfreiches Instrument. Detaillierte Informationen dazu finden sich in [56–59]. Die Dimensionsanalyse basiert auf der

Voraussetzung, dass ein Problem durch eine Gleichung beschrieben werden kann, die bezüglich der Dimensionen homogen, das heißt von den verwendeten Maßeinheiten unabhängig ist. Nach dem  $\Pi$ -Theorem kann jede bezüglich der Dimensionen homogene Beziehung

$$F(x_1, x_2, x_3, \dots, x_n) = 0 \quad (2.29)$$

mit den dimensionsbehafteten Einflussgrößen  $x_1$  bis  $x_n$  auf einen Zusammenhang zwischen einem vollständigen Satz dimensionsloser Kennzahlen

$$\Phi(\Pi_1, \Pi_2, \Pi_3, \dots, \Pi_i) = 0 \quad (2.30)$$

reduziert werden, wobei die dimensionslosen Kennzahlen  $\Pi_1$  bis  $\Pi_i$  dimensionslose Produktkombinationen der Einflussgrößen sind. Meist ist die Anzahl der Kennzahlen  $i$  um die Zahl der für das Problem relevanten Grunddimensionen  $r$  kleiner als die Anzahl der Einflussgrößen  $n$ .

$$i = n - r \quad (2.31)$$

Grunddimensionen sind beispielsweise die Masse  $M$ , die Länge  $L$  und die Zeit  $T$ . Vollständige Ähnlichkeit liegt vor, wenn die Werte aller Kennzahlen zweier Modelle übereinstimmen. Ist das nicht möglich, muss abgeschätzt werden, welche der Kennzahlen entscheidend sind und nur die Werte dieser Kennzahlen können dann konstant gehalten werden [59].

Wird in einem stark vereinfachten Modell nur der Austrag von flüssigen Wassertropfen aus den Kathodenkanälen einer DMFC bei konstanter Stromdichte betrachtet, können als Einflussgrößen die Länge  $l_K$ , Höhe  $h_K$  und Breite  $b_K$  der Kanäle, die durchschnittliche Strömungsgeschwindigkeit  $v_L$ , Dichte  $\rho_L$  und dynamische Viskosität der Luft  $\eta_L$ , der Kontaktwinkel  $\theta$  und Durchmesser der Tropfen  $d_T$ , die Druckdifferenz  $\Delta p$  zwischen Kanalein- und -austritt, die Methanolkonzentration  $c_M$ , die Lambdawerte für Luft und Methanol  $\lambda_L$  und  $\lambda_M$  sowie die Erdbeschleunigung  $g$  identifiziert werden. Die Auswirkungen des Kontaktwinkels und der Erdbeschleunigung werden in der Widerstandskraft  $F_W$  eines Tropfens zusammengefasst. Die Druckdifferenz ergibt sich nach (2.26) aus der dynamischen Viskosität und Strömungsgeschwindigkeit der Luft sowie aus der Kanalgeometrie und muss daher nicht separat berücksichtigt werden. Die Methanolkonzentration wird als konstant angenommen und auf die Bildung einer entsprechenden Kennzahl wird verzichtet. Die Lambdawerte sind bereits dimensionslos und damit eigenständige Kennzahlen. Aus der Kanalgeometrie können die Kennzahlen

$$l_K^* = \frac{l_K}{d_T}, \quad (2.32)$$

$$h_K^* = \frac{h_K}{d_T} \quad (2.33)$$

und

$$b_K^* = \frac{b_K}{d_T} \quad (2.34)$$

gebildet werden, aus den übrigen Einflussgrößen beispielsweise die Stokes-Zahl

$$St = \frac{F_W}{\eta_L \cdot d_T \cdot v_L} \quad (2.35)$$

und die Reynolds-Zahl

$$Re = \frac{\rho_L \cdot v_L \cdot d_T}{\eta_L} \quad (2.36)$$

Damit wird das Modell durch die Kennzahlen  $\lambda_L$ ,  $\lambda_M$ ,  $l_K^*$ ,  $h_K^*$ ,  $b_K^*$ , St und Re beschrieben.

Unter der Annahme konstanter Temperatur, dynamischer Viskosität, Dichte der Luft und Tropfendurchmesser kann nur dann vollständige Ähnlichkeit verschiedener Ausführungen von Messzellen mit unterschiedlich großer Elektrodenfläche erreicht werden, wenn die Länge der Kanäle über der Elektrodenfläche und das Verhältnis von unbedeckter Kanalfläche zu bedeckter Stegfläche identisch sind. In diesem Fall können alle Kennzahlen konstant gehalten werden. Ein Beispiel zeigen die Elektrodenflächen a und b in Abbildung 2.6. Zwar ist die Elektrodenfläche b um die Hälfte kleiner als a, bei einer Halbierung der Stoffmengenströme von Luft und Methanol ergeben sich aber identische Kennzahlwerte. Insbesondere die Strömungsgeschwindigkeit der Luft mit entscheidendem Einfluss auf den Tropfenaustrag bleibt konstant. Anders verhält es sich bei den Elektrodenflächen a und c. Auch in diesem Fall ist c um die Hälfte kleiner als a, bei halbiertem Luftstrom geht aber bedingt durch die gleichbleibende Summe aller Kanalquerschnitte die Strömungsgeschwindigkeit auf den halben Wert zurück. Der Austrag von Tropfen wird dadurch erschwert.

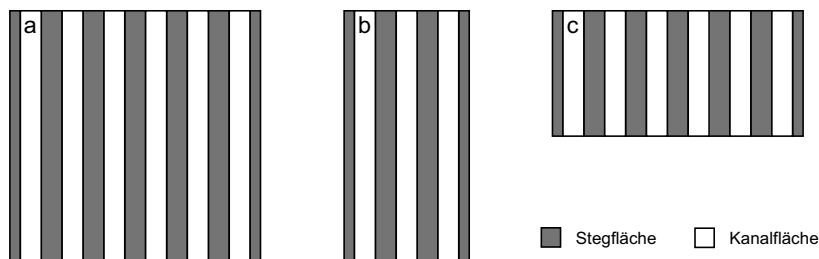


Abbildung 2.6: Elektrodenflächen mit identischem Verhältnis von Kanal- zu Stegfläche

Kann vollständige Ähnlichkeit nicht erzielt werden, weil sich die Kanallänge über der Elektrodenfläche ändert, ist es sinnvoll, die Kanalhöhe so anzupassen, dass die durchschnittliche Strömungsgeschwindigkeit der Luft konstant bleibt. In diesem Fall muss auf die Konstanz von  $l_K^*$  und  $h_K^*$  verzichtet werden, die Werte der übrigen Kennzahlen bleiben dagegen unverändert. Zwar ist es auch möglich, zu dem gleichen Zweck die Anzahl der Kanäle oder die Kanalbreite entsprechend anzupassen, damit ist aber gleichzeitig eine Änderung des Verhältnisses von unbedeckter Fläche unterhalb der Kanäle zur gesamten Elektrodenfläche verbunden, im Folgenden als Kanalflächenverhältnis bezeichnet. Mit dem Kanalflächenverhältnis ändert sich die Länge der Diffusionswege unterhalb der Stege und der

diffusive Stofftransport kann beeinflusst werden. Doch auch wenn lediglich die Kanalhöhe variiert wird, ist der Austrag von Wassertropfen nur eingeschränkt vergleichbar, denn zum einen ändert sich das Geschwindigkeitsprofil der Strömung über dem Kanalquerschnitt und zum anderen ist die maximale Tropfengröße durch die Kanalabmessungen begrenzt. Hinzu kommen unterschiedliche Kapillarwirkungen verschieden großer Kanalquerschnitte.

## 2.4 Anwendung im System

Für den praktischen Einsatz ist eine Zellspannung unterhalb von einem Volt meist zu gering, deshalb werden mehrere Einzelzellen zu einem Zellstapel, dem sogenannten Stack, in Reihe geschaltet. Auf diese Weise addieren sich die Einzelzellspannungen zur Gesamtspannung des Stacks. Um den Stack zu betreiben, sind eine Reihe von Peripheriekomponenten notwendig. Als Beispiel soll im Folgenden das System des am IEF-3<sup>a</sup> entwickelten Horizontalkommissionierers dienen. Es handelt sich dabei um ein Hybridsystem, bestehend aus einem DMFC-Stack und einem Akkumulator. Schnelle Lastwechsel sowie die Energierückgewinnung beim Bremsen werden von der Batterie abgedeckt, während der Stack kontinuierlicher arbeitet und das Ladungsniveau der Batterie langfristig erhält. Detaillierte Informationen finden sich in [60–64]. Abbildung 2.7 zeigt ein vereinfachtes Schaltbild des Systems.

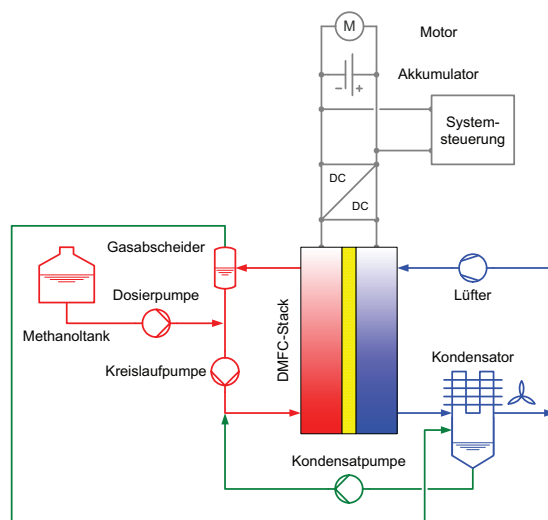


Abbildung 2.7: Schaltbild eines Direkt-Methanol-Brennstoffzellensystems<sup>b</sup>

An der Anodenseite wird das flüssige Wasser-Methanol-Gemisch mit Hilfe einer Pumpe im Kreislauf geführt. Ein Gasabscheider trennt das gasförmige Kohlenstoffdioxid ab und das verbrauchte Methanol wird durch reines Methanol aus einem Tank ersetzt. Ein Lüfter versorgt die Kathodenseite mit Umgebungsluft. Um den Wasserverlust an der Anode durch Reaktion und Permeation auszugleichen, muss Wasser zurückgewonnen und dem Anodenkreislauf zugeführt werden. Ein Teil des Wassers verlässt den Kathodenauslass bereits

<sup>a</sup> Institut für Energieforschung 3 – Brennstoffzellen, Forschungszentrum Jülich

<sup>b</sup> Nach einer Vorlage von Dr. Holger Janßen, IEF-3 [61]



## 2 Direkt-Methanol-Brennstoffzellen

flüssig und kann aufgefangen werden. Weiteres Wasser wird aus der feuchten Abluft der Kathode und dem feuchten Abgas der Anode auskondensiert. Genügt die Rückgewinnung um die Wassermenge im Anodenkreislauf aufrechtzuerhalten, wird das System als wasser-autark bezeichnet. Das System kann in diesem Fall ausschließlich mit reinem Methanol und Umgebungsluft versorgt werden, ein Wasservorratsbehälter und das Nachfüllen von Wasser entfallen.

Ob Wasserautarkie erreicht wird, hängt von den ein- und austretenden Stoffmengenströmen des Systems ab, die in Abbildung 2.8 angedeutet sind.

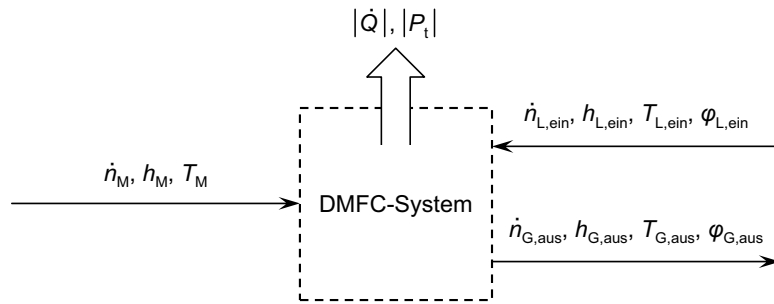


Abbildung 2.8: Stoffmengen- und Energiebilanz eines Direkt-Methanol-Brennstoffzellensystems

Der Stoffmengenstrom des eintretenden Wassers  $\dot{n}_{W,ein}$  lässt sich aus der Luftfeuchtigkeit  $\varphi_{L,ein}$  und dem Luftmengenstrom  $\dot{n}_{L,ein}$  bestimmen. Die Luftfeuchtigkeit ist das Verhältnis des Wasserdampfpartialdrucks  $p_W$  zum temperaturabhängigen Sättigungsdampfdruck  $p_{sW}(T)$ .

$$\varphi_{L,ein} = \frac{p_{W,ein}}{p_{sW}(T_{L,ein})} \quad (2.37)$$

Mit der idealen Gasgleichung und dem Umgebungsdruck  $p$  folgt

$$\dot{n}_{W,ein} = \dot{n}_{L,ein} \cdot \frac{p_{W,ein}}{p - p_{W,ein}} = \dot{n}_{L,ein} \cdot \frac{p_{sW}(T_{L,ein})}{\frac{p}{\varphi_{L,ein}} - p_{sW}(T_{L,ein})} \quad (2.38)$$

Da der Sättigungsdampfdruck mit der Temperatur  $T$  ansteigt, ist die eingetragene Wassermenge umso größer, je höher die Temperatur, die Feuchtigkeit und der Stoffmengenstrom der Umgebungsluft sind.

Analog ergibt sich der Stoffmengenstrom des austretenden Wassers zu

$$\dot{n}_{W,aus} = \dot{n}_{G,aus} \cdot \frac{p_{W,aus}}{p - p_{W,aus}} = \dot{n}_{G,aus} \cdot \frac{p_{sW}(T_{G,aus})}{\frac{p}{\varphi_{G,aus}} - p_{sW}(T_{G,aus})} \quad (2.39)$$

dabei sind  $\dot{n}_{G,aus}$  der Stoffmengenstrom und  $\varphi_{G,aus}$  die relative Feuchtigkeit des Abgases. Unter der Annahme des Sättigungszustands ( $\varphi_{G,aus} = 1$ ) vereinfacht sich die Gleichung zu

$$\dot{n}_{W,aus} = \dot{n}_{G,aus} \cdot \frac{1}{\frac{p}{p_{sW}(T_{G,aus})} - 1} \quad (2.40)$$

Je geringer der Abgasstoffmengenstrom und die Austrittstemperatur, desto weniger Wasser wird aus dem System ausgetragen.

Um Wasserautarkie zu gewährleisten, darf die austretende Wassermenge maximal um die aus den Reaktionen mit Methanol erzeugte Menge größer sein als die eintretende Menge. Da die Austrittstemperatur immer über der Umgebungstemperatur liegt, verlässt Luft, die der Kathode im Überschuss zugeführt wird, das System mit einer höheren Wasserbeladung als der, mit der sie in das System eintritt. Daraus ergibt sich je nach Temperaturen, Luftfeuchtigkeit und Betriebsbedingungen des Stacks ein maximaler Luftmengenstrom, der nicht überschritten werden darf.

Ähnliches gilt für den Wärmehaushalt des Systems. Eine Energiebilanz liefert

$$\dot{Q} + P_t = \dot{H}_{aus} - \dot{H}_{ein} \quad (2.41)$$

mit den Enthalpieströmen

$$\dot{H}_{aus} = \dot{n}_{G,aus} \cdot h_{G,aus} \quad (2.42)$$

und

$$\dot{H}_{ein} = \dot{n}_{L,ein} \cdot h_{L,ein} + \dot{n}_M \cdot h_M, \quad (2.43)$$

dabei sind  $\dot{Q}$  der abgegebene Wärmestrom,  $P_t$  die technische Leistung,  $\dot{n}_M$  der Methanolstoffmengenstrom und  $h_{G,aus}$ ,  $h_{L,ein}$  und  $h_M$  die molaren Enthalpien der beteiligten Stoffmengenströme.

Bei gegebener Leistungsabgabe kann die Temperatur des selbsttemperierten Stacks hauptsächlich durch den zugeführten Luftmengenstrom und die Methanolkonzentration im Anodenkreislauf beeinflusst werden. Eine höhere Methanolkonzentration bewirkt eine verstärkte Permeation von Methanol durch die Membran, die durch eine gesteigerte Methanolzufuhr ausgeglichen werden muss. Die Reaktion an der Kathode erzeugt zusätzliche Wärme, die die Temperatur des Stacks anhebt. Der Luftmengenstrom hat hingegen eine kühlende und stabilisierende Wirkung. Je mehr Luft die Kathode durchströmt, desto mehr Wasser kann verdampfen und dem Stack über die Verdampfungsenthalpie Wärme entziehen. Da die Luft mit steigender Temperatur mehr gasförmiges Wasser aufnehmen kann und deshalb eine größere Kühlwirkung hat, stellt sich im Stack je nach Luftmengenstrom eine Gleichgewichtstemperatur ein. Der Luftmengenstrom für eine Betriebstemperatur um 70 °C ist damit in engen Grenzen und abhängig von den übrigen Betriebsparametern festgelegt.

Der Wirkungsgrad des Systems  $\eta_s$  ist definiert als das Verhältnis der nutzbaren Leistung zur Differenz der aus- und eintretenden Enthalpieströme.

$$\eta_s = \frac{P_t}{\dot{H}_{aus} - \dot{H}_{ein}} \quad (2.44)$$

Sowohl eine hohe Methanolpermeation als auch eine geringe Stacktemperatur führen durch Mischpotentialbildung und eine verlangsamte Reaktionskinetik zu einer reduzierten Stackspannung und damit zu einem geminderten Systemwirkungsgrad. Weitere Einflussgrößen sind die Leistungen der Peripheriekomponenten. Für die benötigte Leistung des Lüfters zur Versorgung der Kathode sind der Luftmengenstrom und der Druckverlust innerhalb des Systems von Bedeutung. Kleine Werte verringern die Lüfterleistung und begünstigen damit den Systemwirkungsgrad.

### 2.5 Zusammenfassung

Direkt-Methanol-Brennstoffzellen sind Energiewandler, die die chemisch gebundene Energie von Methanol in elektrische Energie umwandeln. Die Versorgung mit flüssiger Methanol-lösung und Luft geschieht über Anoden- und Kathoden-Strömungsverteiler, die gleichzeitig die Reaktionsprodukte Kohlenstoffdioxid und Wasser abführen.

Die Qualität der Stofftransportvorgänge hat einen bedeutenden Einfluss auf die Leistung und die Betriebsstabilität. Besonders der Austrag von flüssigem Wasser aus den Kathodenkanälen spielt eine entscheidende Rolle. Setzen sich Wassertropfen in der porösen Diffusionsschicht oder den Strömungskanälen fest, können sie den Sauerstoffantransport erheblich behindern. Neben einem Leistungsrückgang kann dies bis hin zu örtlich negativen Stromdichten führen.

Der Wasseraustrag kann auf verschiedene Weisen verbessert werden. Eine Möglichkeit besteht darin, die Strömungsgeschwindigkeit der Luft zu erhöhen. Diese hängt einerseits vom zugeführten Luftmengenstrom und andererseits von der Kanalgeometrie ab. Im Hinblick auf die Anwendung im System ist eine Erhöhung der Strömungsgeschwindigkeit aber nur begrenzt geeignet. Soll das System wasserautark betrieben werden, muss flüssiges Wasser zurückgewonnen werden, was mit steigender Luftmenge schwerer wird. Auch für den Wärmehaushalt ist die Luftmenge von Bedeutung. Um die gewünschte Betriebstemperatur eines selbsttemperierten Stacks zu erreichen, darf ein maximaler Luftmengenstrom nicht überschritten werden. Mit der Kanalgeometrie, beispielsweise durch eine Verengung des Kanalquerschnitts, kann die Strömungsgeschwindigkeit auch ohne Steigerung der Luftmenge erhöht werden. Dies ist aber meist mit einem Anstieg des kathodenseitigen Druckverlusts verbunden, der aufgrund der höheren benötigten Lüfterleistung zu einem reduzierten Systemwirkungsgrad führt. Ein anderer Ansatzpunkt ist das Zusammenspiel zwischen Tropfen und Oberflächen. Verschiedene Oberflächeneigenschaften rufen unterschiedliche Kontaktwinkel hervor, die die Beweglichkeit der Tropfen behindern oder fördern. Hydrophobe Oberflächen führen zu großen Kontaktwinkeln, hydrophile zu kleinen. Auch über die Kapillarwirkung der Kanalkantengeometrie kann der Wasseraustrag beeinflusst werden.

Häufig werden im Labor Messzellen mit kleineren als den in der Anwendung vorgesehenen Abmessungen verwendet. Sollen Aussagen über das Wasseraustragsverhalten gewonnen werden, müssen die unterschiedlichen Strömungsverhältnisse in verschiedenen großen Messzellen berücksichtigt werden. In diesem Zusammenhang liefert die Ähnlichkeitstheorie einen hilfreichen Beitrag. Vollständige Ähnlichkeit der Strömung innerhalb gerader Kanäle bei verschiedenen Ausführungen von Messzellen mit unterschiedlich großer Elektrodenfläche kann nur erreicht werden, wenn die Länge der Kanäle über der Elektrodenfläche, der Kanalquer-

schnitt und das Verhältnis von unbedeckter Kanalfläche zu bedeckter Stegfläche identisch sind.



### 3 Messmethoden

Um die Transportmechanismen von gasförmigem Kohlenstoffdioxid und flüssigem Wasser in Direkt-Methanol-Brennstoffzellen aufzuklären, sind Messmethoden erforderlich, die eine zeitlich und örtlich aufgelöste Bestimmung der Medienverteilung während des Betriebs erlauben. Eine Übersicht angewandter Methoden, vorwiegend für den Bereich der PEFC, findet sich in [65]. Eine Methode besteht darin, Messzellen mit transparenten Endplatten und Strömungsverteilern, beispielsweise aus Plexiglas, zu verwenden [66–72]. Mit einer Kamera können verschiedene Strömungsformen in den Anoden- und Kathodenkanälen in Abhängigkeit von den Betriebsbedingungen und der Geometrie untersucht werden. Die Methode ist in der Anwendung wenig aufwendig und zeichnet sich durch eine hohe örtliche und zeitliche Auflösung aus. Selbst die schnelle Bewegung von Kohlenstoffdioxidblasen in den Anodenkanälen lässt sich gut beobachten. Allerdings beschränkt sich der sichtbare Bereich allein auf die Kanäle, während Vorgänge innerhalb der GDL und der Membran verborgen bleiben. Hinzu kommt, dass sich Eigenschaften wie die elektrische und thermische Leitfähigkeit sowie die Benetzbarkeit der transparenten Komponenten von denen gewöhnlicher Bauteile aus Graphit oder Metall unterscheiden, wodurch die untersuchten Transportvorgänge beeinflusst werden können. Weitere Methoden zur Visualisierung des Stofftransports sind die Neutronen- und Synchrotronradiographie, die in den folgenden Unterkapiteln 3.1 und 3.2 vorgestellt werden.

Da die Medienverteilung Auswirkungen auf die lokale Zelleistung hat, ist eine Kombination mit einer ergänzenden Messmethode sinnvoll, mit der simultan die Leistungsdichte zeitlich und örtlich untersucht werden kann. Geeignete Methoden zur Stromdichtemessung werden in Unterkapitel 3.3 beschrieben.

#### 3.1 Neutronenradiographie

Innerhalb der vergangenen zehn Jahre hat die Neutronenradiographie in der Brennstoffzellenforschung zunehmend an Bedeutung gewonnen. Dieses Unterkapitel vermittelt die physikalischen Grundlagen und gibt den aktuellen Forschungsstand wieder.

##### 3.1.1 Eigenschaften von Neutronenstrahlung

Die Neutronenradiographie basiert auf der exponentiellen Abschwächung von Neutronenstrahlung durch ihre Wechselwirkung mit Materie. Trifft Neutronenstrahlung mit der Intensität  $I_0$  auf einen Probenkörper mit der Dicke  $d$  und dem linearen Schwächungskoeffizienten  $\mu$ , gilt für die transmittierte Strahlung  $I$  nach dem Lambert-Beer'schen Gesetz

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu \cdot d}. \quad (3.1)$$

Vereinfachend wird dabei angenommen, dass  $\mu$  für alle Wellenlängen der Strahlung gleich und über der Probendicke konstant ist [73, S. 112]. Besteht die Probe aus nur einem chemischen Element, kann mittels Division des linearen Schwächungskoeffizienten  $\mu$  durch die Dichte der Probe  $\rho$  der Massenschwächungskoeffizient  $\mu_m$  gebildet werden, der unabhängig vom Aggregatzustand des Elements ist.

$$\mu_m = \frac{\mu}{\rho} \quad (3.2)$$

Mit der Massendicke

$$d_m = \rho \cdot d \quad (3.3)$$

und Gleichung (3.1) folgt

$$I = I_0 \cdot e^{-\mu_m \cdot d_m}. \quad (3.4)$$

Setzt sich die Probe aus verschiedenen Elementen zusammen, lässt sich der effektive Massenschwächungskoeffizient aus der Summe der Massenschwächungskoeffizienten der einzelnen Elemente annähern.

$$\mu_m = \sum_i x_i \cdot \mu_{m,i} \quad (3.5)$$

Dabei sind  $x_i$  die Massenanteile der einzelnen Elemente in der Probe [73, S. 113].

Die Abschwächung der Strahlung erfolgt durch die Wechselwirkung der Neutronen mit den Atomkernen der Probe in Form von Absorption und Streuung. Anders als bei Synchrotronstrahlung, bei der die Massenschwächungskoeffizienten überwiegend mit der Ordnungszahl der Elemente ansteigen, gibt es diesen Zusammenhang bei Neutronenstrahlung nicht. Abbildung 3.1 zeigt exemplarisch die Massenschwächungskoeffizienten einiger Nuklide für Neutronenstrahlung der Wellenlänge 3,5 Å und Synchrotronstrahlung der Energie 15 keV.

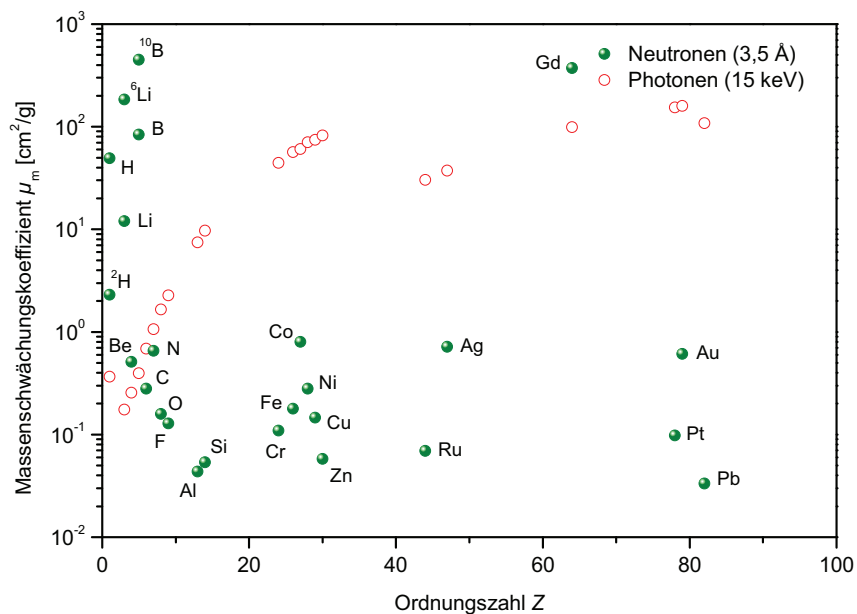


Abbildung 3.1: Massenschwächungskoeffizienten für Neutronen- und Synchrotronstrahlung [74–77]

Auffällig ist der hohe Massenschwächungskoeffizient von Wasserstoff, der zwei bis drei Größenordnungen über den Massenschwächungskoeffizienten von Kohlenstoff und zahlreichen Metallen liegt. Auf die Massendicke bezogen schwächen wasserstoffreiche Verbindungen wie Wasser die Neutronenstrahlung daher wesentlich stärker als beispielsweise metallische und graphitische Verbindungen. Dies macht die Neutronenstrahlung für die Untersuchung der Wasserverteilung in Brennstoffzellen interessant. Während Zellkomponenten wie graphitische Strömungsverteiler und metallische Endplatten mit Dicken im Zentimeterbereich noch genügend Strahlung passieren lassen, können selbst geringe Mengen flüssigen Wassers mit Dicken im Submillimeterbereich die Strahlung messbar abschwächen. Damit ist es möglich, eine Änderung der Wasserdicke durch die Bildung von Kohlenstoffdioxid in den Anodenkanälen und die Bildung von Wassertropfen in den Kathodenkanälen zu detektieren.

### 3.1.2 Erzeugung von Neutronenstrahlung

Neutronen kommen in den Kernen aller Atome außer  $^1\text{H}$  vor und werden dort mit Bindungsenergien von einigen MeV pro Nukleon gehalten. Durch den Beschuss mit Nukleonen oder Ionen können Kernreaktionen ausgelöst werden, bei denen Neutronen und andere Partikel aus den Atomkernen befreit werden [73, S. 129 ff.].

Alphastrahler wie Radium und Polonium emittieren  $^4\text{He}$ -Kerne mit ausreichend hoher Energie. Beispielsweise die Reaktion



ist geeignet, Neutronen freizusetzen, allerdings können auf diese Weise nur geringe Neutronenflussdichten erzielt werden. Auch mit beschleunigten Protonen oder Deuteronen können Neutronen erzeugt werden, indem leichte Atome beschossen werden.

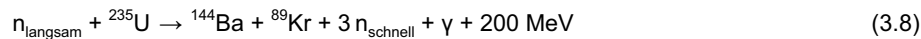


Um Neutronen in größerer und für die Neutronenradiographie interessanter Anzahl zu produzieren, sind Großforschungseinrichtungen wie Spallationsquellen oder Forschungsreaktoren erforderlich. Bei Spallationsquellen werden mit geeigneten Beschleunigern hochenergetische Protonen erzeugt, die auf ein Zielobjekt aus schweren Atomen wie Blei oder  $^{238}\text{U}$  gelenkt werden. Infolge des Aufpralls und der damit verbundenen Anregung können pro Proton mehr als dreißig Neutronen von den schweren Atomkernen abgegeben werden. Bisher existieren erst wenige Neutronenquellen dieser Art wie die Spallationsquellen SINQ (Paul Scherrer Institut, Schweiz), ISIS (Rutherford Appleton Laboratory, England) und SNS (Oak Ridge National Laboratory, USA).

Weiter verbreitet sind Forschungsreaktoren, bei denen Neutronen mittels Spaltung von  $^{235}\text{U}$  gewonnen werden. Beispiele sind die Forschungsreaktoren BER II (Helmholtz-Zentrum Berlin, Deutschland), RHF (Institut Laue-Langevin, Frankreich), BRR (Budapest Neutron Centre, Ungarn), NCNR Reactor (National Institute of Standards and Technology, USA), OPAL (Australian Nuclear Science and Technology Organisation, Australien), JRR-3M (Japan Atomic Energy Research Institute, Japan) und HANARO (Korea Atomic Energy Research Institute, Korea). Auslöser der Spaltung sind langsame Neutronen mit Energien von einigen meV, die mit den Atomkernen zusammenstoßen. Bei einer der möglichen Re-



aktionen bilden sich Barium und Krypton, zusätzlich werden schnelle Neutronen mit Energien von einigen MeV und Gammastrahlung frei.



Ein Teil der schnellen Neutronen wird zur Aufrechterhaltung der Kernreaktionen benötigt, dazu muss ihre Geschwindigkeit  $v$  verringert werden. Diese ist, ebenso wie die Wellenlänge  $\lambda$ , über die kinetische Energie  $E$  mit der Temperatur  $T$  der Neutronen verbunden [73, S. 132].

$$E = k \cdot T \quad (3.9)$$

$$\lambda = \frac{h}{\sqrt{2 \cdot m_n \cdot E}} \quad (3.10)$$

$$v = \sqrt{\frac{2 \cdot E}{m_n}} \quad (3.11)$$

Dabei sind  $k$  die Boltzmann-Konstante,  $h$  das Planck'sche Wirkungsquantum und  $m_n$  die Neutronenmasse. Da die kinetische Energie der Neutronen im Reaktor eine Verteilung aufweist, ist (3.9) nur zur Abschätzung der Größenordnung zu verwenden. Mit Hilfe eines Moderators, meist in Form von leichtem Wasser, schwerem Wasser oder Graphit, werden die Neutronen thermalisiert, das heißt durch eine Reihe von Streuvorgängen an den leichten Atomkernen des Moderators an dessen Temperatur angepasst. Die überschüssigen Neutronen können als thermische Neutronen über Strahlrohre aus dem Reaktor geführt und Experimenten zugänglich gemacht werden. Für einige Experimente ist es hilfreich, die thermischen Neutronen mit sogenannten kalten Quellen, bestehend aus Behältern mit tiefkaltem Wasserstoff oder Deuterium, weiter abzukühlen, beispielsweise um die veränderten Eigenschaften höherer Wellenlängen zu nutzen. In Neutronenleitern, reflektierend beschichteten Glasrohren, können kalte Neutronen zu den Messeinrichtungen geführt werden. Da nur langsame Neutronen reflektiert werden, kann durch gebogene Neutronenleiter mit einem Krümmungsradius von über tausend Metern unerwünschte Hintergrundstrahlung in Form von schnellen Neutronen und Gammastrahlung eliminiert werden.

#### 3.1.3 Der Forschungsreaktor BER II

Der Forschungsreaktor BER II am Helmholtz-Zentrum Berlin gehört zu den Schwimmbadreaktoren, da sich sein Kern in einem offenen Wasserbecken befindet. Das Wasser dient als Moderator, Kühlmittel und Strahlenabschirmung zugleich. Insgesamt befindet sich in zwei Becken mit je einem Durchmesser von 3,5 m und einer Tiefe von 11 m ein Wasservolumen von 200 m<sup>3</sup>. Beide Becken sind über einen zwei Meter breiten Kanal miteinander verbunden. Der Kern besteht aus 30 Brennelementen, davon 24 Vollelemente mit je 322 g <sup>235</sup>U und 6 Elemente zur Aufnahme von Steuerstäben mit je 238 g <sup>235</sup>U. Mit 6 Steuerstäben aus neutronenabsorbierendem Material, die aus dem Kern herausgezogen werden können, wird die Reaktorleistung reguliert. Je nach Position stellt sich eine bestimmte Kernspaltungsrate ein. Zur Erhöhung der Neutronenintensität ist der Reaktorkern von einem Beryllium-Reflektor umgeben. Im regulären Betrieb beträgt die thermische Leistung 10 MW bei mehr als 10<sup>14</sup> Neutronen pro Quadratzentimeter und Sekunde im Kern. Das Wasser erwärmt sich dabei auf etwa 40 °C. Über mehrere hintereinandergeschaltete Wasserkreisläufe wird die Abwärme zu

Kühltürmen transportiert und an die Umgebung abgegeben. Um den Kern sind neun Strahlrohre angeordnet, die Experimente mit thermischen Neutronen versorgen. Zusätzlich verfügt der Forschungsreaktor mit einer etwa zehn Zentimeter dicken Schicht sehr kalten Wasserstoffs am Rand des Reaktorkerns über eine kalte Quelle, von der aus fünf Neutronenleiter kalte Neutronen zu weiter entfernten Messeinrichtungen führen [78].

Am Ende eines gebogenen Neutronenleiters befindet sich die Versuchsanlage CONRAD<sup>a</sup>, die für neutronenradiographische Untersuchungen mit kalten Neutronen genutzt werden kann [79]. Eine schematische und nicht maßstäbliche Darstellung zeigt Abbildung 3.2. Ausgehend vom Reaktorkern passieren thermische Neutronen die kalte Quelle und werden als kalte Neutronen in einem Neutronenleiter zum Versuchsaufbau geführt, der von einer geschlossenen Messkammer umgeben ist. Die Krümmung des Neutronenleiters reduziert den Anteil von Gammastrahlung und schnellen Neutronen auf ein vernachlässigbares Maß. Proben können an zwei verschiedenen Positionen platziert werden, entweder unmittelbar am Ausgang des Neutronenleiters (Position 1) oder etwa fünf Meter von diesem entfernt (Position 2). Der Vorteil von Position 1 ist eine hohe Neutronenflussdichte in der Größenordnung von  $2 \cdot 10^8$  Neutronen pro Quadratzentimeter und Sekunde, die eine hohe zeitliche Auflösung erlaubt. Nachteilig wirken sich die geringe Kollimation der Strahlung, verbunden mit einer reduzierten örtlichen Auflösung, und der begrenzte Strahlquerschnitt von  $3 \text{ cm} \times 12 \text{ cm}$  aus. Zusätzlich ist mit erhöhter Aktivierung der Proben zu rechnen, bei der radioaktive Elemente durch den Einfang von Neutronen im Probenmaterial entstehen. Neben der Art und Anzahl der Atome in der Probe hängt die Aktivierung von der Energie und Flussdichte der Neutronen sowie der Bestrahlungsdauer ab. Gemäß der Halbwertszeiten der radioaktiven Elemente nimmt die Aktivierung der Probe nach der Bestrahlung exponentiell ab [73, S. 395 f.]. Befindet sich die Probe in Position 2, wie in Abbildung 3.2 dargestellt, wird die örtliche Auflösung durch eine Lochblende erhöht.

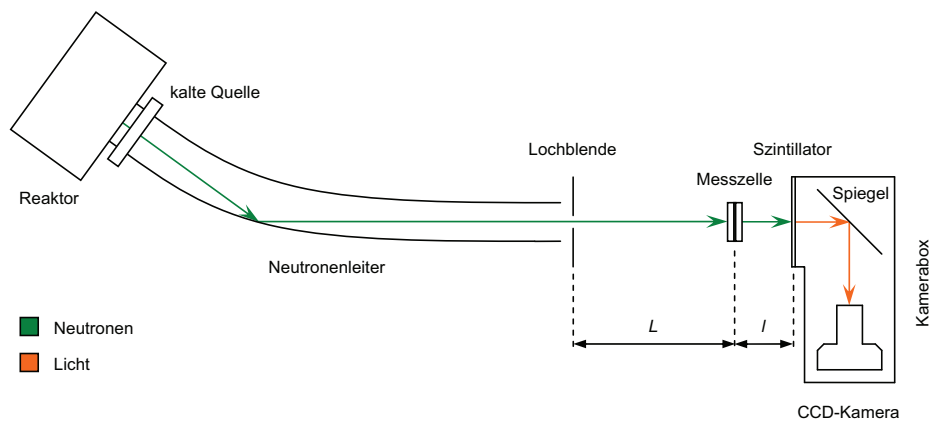


Abbildung 3.2: Versuchsanordnung der Versuchsanlage CONRAD

Der Öffnungsdurchmesser  $D$  der Lochblende kann zwischen 5 und 30 mm variiert werden [79]. Je kleiner der Durchmesser, desto höher ist die mögliche örtliche Auflösung, desto geringer ist aber auch die Neutronenflussdichte. Bei einer Blendenöffnung von 30 mm liegt

<sup>a</sup> Cold neutron radiography

die Neutronenflussdichte in der Größenordnung von  $2 \cdot 10^7$  Neutronen pro Quadratcentimeter und Sekunde, die von der Strahlung ausgeleuchtete Fläche hat dabei eine Größe von etwa  $12 \text{ cm} \times 12 \text{ cm}$  [80].

Die von der Probe abgeschwächte Strahlung wird mit einem Detektor erfasst, der aus einem Szintillator, einem Spiegel und einer CCD-Kamera<sup>a</sup> besteht. Der Szintillator wird von der Strahlung zum Leuchten angeregt. Über den Spiegel wird das Licht von der CCD-Kamera aufgenommen und es entsteht ein Neutronenradiogramm. Neben dem Blendendurchmesser  $D$  hängt die örtliche Auflösung des Radiogramms vom Abstand zwischen Blende und Probe  $L$ , von der Entfernung zwischen Probe und Szintillator  $l$ , von der Dicke und dem Material des Szintillators, von der Optik der Kamera und der Auflösung des Kamera-Chips ab. Ein möglichst großes Verhältnis von  $L$  zu  $D$  sowie ein geringer Abstand  $l$  wirken sich positiv auf die örtliche Auflösung aus [73, S. 382 ff.]. Als Materialien für den Szintillator kommen Verbindungen mit Nukliden zum Einsatz, die eine besonders hohe Wahrscheinlichkeit für den Einfang von Neutronen besitzen. Geeignet sind beispielsweise die Nuklide  $^6\text{Li}$  und  $\text{Gd}$  in einer Mischung der Verbindungen Lithiumfluorid und Zinksulfid ( $^6\text{LiF} + \text{ZnS}$ ) beziehungsweise in der Verbindung Gadoliniumoxisulfid ( $\text{Gd}_2\text{O}_2\text{S}$ ). Bei Szintillatoren mit Lithiumfluorid- und Zinksulfidverbindungen, im Folgenden als Lithiumfluorid-Szintillatoren bezeichnet, zerfallen  $^6\text{Li}$ -Atomkerne nach der Wechselwirkung mit Neutronen in Triton- und Alphateilchen. Diese treffen auf das Zinksulfid und regen es zum Leuchten an. Die örtliche Auflösung wird durch die mittlere freie Weglänge der Triton- und Alphateilchen und die Schichtdicke bestimmt. Während die örtliche Auflösung mit zunehmender Schichtdicke abnimmt, wird die Lichtausbeute erhöht. Sinnvoll sind meist Schichtdicken zwischen 50 und 200  $\mu\text{m}$ . Szintillatoren mit Gadoliniumoxisulfidverbindungen, im Folgenden als Gadox-Szintillatoren bezeichnet, zeigen eine höhere Wahrscheinlichkeit für die Wechselwirkung mit Neutronen. Bereits eine 10  $\mu\text{m}$  dicke Schicht absorbiert 90 % der eintreffenden Neutronenstrahlung. Die vom Gadolinium eingefangenen Neutronen erzeugen Konversionselektronen, die das Gadoliniumoxisulfid zum Leuchten bringen. Die mittlere freie Weglänge der Konversionselektronen ist etwa eine Größenordnung kleiner als die der Tritonteilchen beim Lithiumfluorid-Szintillator und ermöglicht daher eine höhere örtliche Auflösung. Der beschränkten Lichtausbeute kann mit einer reflektierenden Aluminiumschicht auf der von der Kamera abgewandten Seite des Szintillators entgegen gewirkt werden. Auch hier nimmt die örtliche Auflösung mit zunehmender Schichtdicke ab. Ist bei einer Schichtdicke von 5  $\mu\text{m}$  eine Auflösung von 25  $\mu\text{m}$  erreichbar, beträgt sie bei 20  $\mu\text{m}$  Schichtdicke noch 40  $\mu\text{m}$ . Optimale Lichtausbeuten werden bei Schichtdicken zwischen 10 und 20  $\mu\text{m}$  erreicht. Höhere Schichtdicken zeigen keine verbessernde Wirkung, da die Lichtausbeute durch Selbstabschirmungseffekte verringert wird [81–82].

Die CCD-Kamera ist sehr lichtempfindlich und wird deshalb samt dem Spiegel und dem Szintillator in einer lichtundurchlässigen Box untergebracht. Um sie vor schädigender Strahlung zu schützen, wird sie außerhalb der Strahlrichtung angeordnet. Mit verschiedenen Objektiven können verschiedene Abbildungsmaßstäbe und örtliche Auflösungen erreicht werden. Abhängig von der Neutronenflussdichte und der Lichtausbeute des Szintillators sind Belichtungszeiten von einigen Sekunden bis Minuten erforderlich. Thermisches Rauschen wird durch Kühlung mit Peltier-Elementen oder flüssigem Stickstoff reduziert [73, S. 387 f.].

---

<sup>a</sup> Digitalkamera mit CCD-Sensor (charge-coupled device)

#### 3.1.4 Stand der Forschung und Bewertung

Dank der hohen Sensitivität von Neutronenstrahlung gegenüber wasserstoffreichen Verbindungen ist die Neutronenradiographie eine geeignete Methode zur Untersuchung von Wasseransammlungen in Brennstoffzellen, die sich besonders im Bereich der PEFC etabliert hat [83–84]. Eine Einschränkung besteht darin, dass die Wasserdicke in Strahlrichtung nur zweidimensional detektiert werden kann. Je nach Fragestellung werden deshalb zwei verschiedene Blickrichtungen angewandt, dabei trifft die Neutronenstrahlung entweder frontal oder seitlich auf die Messzelle.

Die frontale Blickrichtung ermöglicht einen Überblick über die gesamte Elektrodenfläche [85–101]. Untersucht werden die Einflüsse von Betriebsparametern, Material und Strömungsverteilergeometrie auf die Wasserverteilung und die Leistungseigenschaften. Bei Flächengrößen bis zu  $100\text{ cm}^2$  liegt die örtliche Auflösung meist in einem Bereich zwischen 100 und  $250\text{ }\mu\text{m}$ . Auch dynamische Vorgänge lassen sich bei Belichtungszeiten zwischen 10 und 30 s in begrenztem Umfang verfolgen. Zwar können auch kürzere Belichtungszeiten gewählt werden, häufig müssen in diesem Fall aber mehrere Radiogramme gemittelt werden, um eine ausreichende Bildqualität zu erzielen [93]. Die zeitliche Auflösung zwischen aufeinanderfolgenden Radiogrammen setzt sich aus der Belichtungszeit und der Auslesezeit des Kamera-Chips zusammen, die mehrere Sekunden betragen kann. Unterscheiden sich die Geometrien der Anoden- und Kathodenkanäle in der Art, dass sie sich in der Projektion nicht oder nur wenig überlagern, kann zwischen flüssigem Wasser in den Kanälen der Anoden- und Kathodenseite differenziert werden [85]. In Kombination mit gleichzeitiger optischer Beobachtung durch transparente Strömungsverteiler ist auch eine Aussage über den Wasseranteil in den Schichten der MEA möglich [96]. Wird simultan die Stromdichteverteilung über der Elektrodenfläche gemessen, kann diese mit der Wasserverteilung korreliert werden [88]. Durch eine vertikale Teilung können die Auswirkungen unterschiedlicher Materialeigenschaften auf die Wasserverteilung unmittelbar verglichen werden, so ist es beispielsweise möglich, zwei verschiedene Diffusionsschichten nebeneinander anzuordnen [101].

Die seitliche Blickrichtung erlaubt eine gezielte und separate Beobachtung der Strömungsverteilerkanäle und der einzelnen Schichten der MEA [54, 102–107]. Aufgrund der geringen Dicken von Diffusionsschichten und Membran im Zehntelmillimeterbereich werden besondere Anforderungen an die örtliche Auflösung gestellt. Entsprechend werden nur kleine Flächen von wenigen Quadratzentimetern Größe untersucht. Anfänglich wird der mangelnden örtlichen Auflösung mit der künstlichen Verbreiterung von MEA-Schichten begegnet. So wird beispielsweise eine vierlagige Membran mit einer Dicke von  $500\text{ }\mu\text{m}$  verwendet, um das Wasserprofil in Abhängigkeit von der Stromdichte und der Befeuchtung der eintretenden Gase zu ermitteln [102]. Später erlauben Fortschritte bei der örtlichen Auflösung auch Experimente mit gewöhnlichen Schichtdicken. Bei einem speziellen Aufbau kommt eine vertikale schlitzförmige Blende zum Einsatz, die eine höhere Auflösung in horizontaler Richtung verspricht. Zusätzlich wird der Szintillator um eine vertikale Achse gekippt, so dass die Abbildung in horizontaler Richtung stark gedehnt wird. Auf diese Weise wird mit einer Pixelgröße von  $2,5\text{ }\mu\text{m}$  eine optische Auflösung von  $20\text{ }\mu\text{m}$  in horizontaler Richtung erreicht. Die Belichtungszeit liegt dabei zwischen zwei und fünf Minuten, die Größe der Elektrodenfläche beträgt einen halben Quadratzentimeter [103]. Neben Vorgängen innerhalb der Membran können auch Transportprozesse in den Diffusionsschichten und

Kanälen beobachtet werden, die beispielsweise durch Temperaturgradienten getrieben werden [106]. Die Auswirkungen hydrophober und hydrophiler Kanäle werden in [54] diskutiert. Um Austauschvorgänge sichtbar zu machen, kann das unterschiedliche Abschwächungsverhalten der Nuklide  $^1\text{H}$  und  $^2\text{H}$  genutzt werden. Da Deuterium die Neutronenstrahlung in einem wesentlich geringeren Maß schwächt als Wasserstoff (Abbildung 3.1), lassen sich Umstellungen in der Brenngasversorgung von Wasserstoff auf Deuterium und umgekehrt in den Radiogrammen verfolgen. Die Geschwindigkeit der Ausbreitung in den Schichten in Abhängigkeit von Betriebsparametern kann so ermittelt werden [104].

Bisherige Untersuchungen im Bereich der DMFC beschränken sich auf den Einfluss von Strömungsgeschwindigkeit und -richtung auf die Ansammlung von Kohlenstoffdioxid in den Anodenkanälen [108–110].

Abgesehen von ihren Einschränkungen bezüglich Verfügbarkeit sowie zeitlicher und örtlicher Auflösung hat die Neutronenradiographie eine Reihe von Vorzügen. Die Flüssigkeitsverteilung in Direkt-Methanol-Brennstoffzellen kann, wie auch in Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzellen, in nahezu unveränderten Messzellen während des Betriebs analysiert werden. Dabei ist es möglich, mit frontaler Blickrichtung vollständige Elektrodenflächen zu betrachten oder mit seitlicher Blickrichtung Vorgänge in den einzelnen MEA-Schichten und Strömungsverteilerkanälen zu untersuchen. Je nach Interesse können eine kurze Belichtungszeit oder eine hohe örtliche Auflösung in den Vordergrund gestellt werden. Besonders aussichtsreich ist eine Kombination von Neutronenradiographie mit Stromdichtemessungen, die eine Korrelation zwischen Flüssigkeitsverteilung und Stromdichteverteilung erlaubt.

## 3.2 Synchrotronradiographie

Bisher wird die Synchrotronradiographie selten zur Untersuchung von Brennstoffzellen eingesetzt. Erste Studien lassen aber vermuten, dass die positiven Eigenschaften der Methode in Zukunft häufiger genutzt werden könnten. Schwerpunkte dieses Unterkapitels sind die physikalischen Grundlagen und der aktuelle Forschungsstand der Synchrotronradiographie.

### 3.2.1 Eigenschaften von Synchrotronstrahlung

Im Gegensatz zur Neutronenradiographie werden bei der Synchrotronradiographie keine Neutronen, sondern Photonen verwendet. Anders als Neutronen, deren Abschwächung auf der Wechselwirkung mit Atomkernen beruht, werden Photonen durch die Wechselwirkung mit Atomhüllen abgeschwächt. Dies geschieht über drei verschiedene Mechanismen, den photoelektrischen Effekt, elastische Streuung und den Compton-Effekt. Beim photoelektrischen Effekt wird die Energie eines Photons an ein Elektron in der Schale eines Atoms übertragen, das daraufhin die Atomhülle mit der Energie des Photons abzüglich seiner Bindungsenergie im Atom verlässt. Das angeregte Atom kehrt in seinen Ausgangszustand zurück, indem ein anderes Elektron den frei gewordenen Platz besetzt. Bei elastischer Streuung wird das eintreffende Photon an einem Elektron lediglich in seiner Richtung abgelenkt, die Wellenlänge bleibt erhalten und das Atom wird nicht angeregt. Der Compton-Effekt beschreibt hingegen die inelastische Streuung eines Photons an einem Elektron. Dabei gibt das Photon seine Energie nur zum Teil an das Elektron ab, ändert seine Richtung und geht mit erhöhter Wellenlänge aus der Wechselwirkung hervor. Werden die Beiträge

aller drei Abschwächungsmechanismen in einem Schwächungskoeffizienten zusammengefasst, können analog zur Neutronenradiographie die Gleichungen 3.1 bis 3.5 zur Beschreibung der Abschwächung angewandt werden [73, S. 119 ff.].

In Bezug auf die Anwendung zur Untersuchung von Brennstoffzellen ist das Abschwächungsverhalten der einzelnen Elemente bei Synchrotronstrahlung wesentlich ungünstiger als bei Neutronenstrahlung (Abbildung 3.1). Nach Lithium und Beryllium hat Wasserstoff den geringsten Massenschwächungskoeffizienten, von Bor bis Zink steigen die Massenschwächungskoeffizienten der Elemente über der Ordnungszahl stark an. Um flüssiges Wasser zu detektieren, müssen aus diesem Grund spezielle Messzellen mit besonders dünnen Wandstärken konstruiert werden. Zwar ist es kaum möglich, auf metallische Endplatten komplett und ersatzlos zu verzichten, aber zumindest in örtlich begrenzten Teilbereichen kann die unerwünschte Abschwächung durch Zellkomponenten begrenzt werden. Bohrungen in den Endplatten beispielsweise bieten dazu eine Möglichkeit, ohne die mechanische Stabilität zu sehr zu beeinträchtigen.

### 3.2.2 Erzeugung von Synchrotronstrahlung

Synchrotronstrahlung ist eine elektromagnetische Strahlung, die entsteht, wenn geladene Teilchen eine Beschleunigung erfahren. Eine lineare Beschleunigung ist möglich, allerdings sind dazu starke elektrische Felder erforderlich und die resultierende Strahlung ist nicht kontinuierlich. Zweckmäßiger erscheint daher, die Ladungsträger mit Hilfe von Magnetfeldern auf einer in sich geschlossenen Flugbahn, im einfachsten Fall einem Kreis, zu halten. Die mit der Richtungsänderung verbundene radiale Beschleunigung bewirkt die Emission von Synchrotronstrahlung in tangentialer Richtung [73, S. 114 ff.]. Für die pro Zeiteinheit abgegebene Energie  $U$  in Form von Strahlung verschiedener Wellenlängen gilt nach [111, S. 82]

$$\frac{dU}{dt} = \frac{2}{3} \cdot \frac{q^2}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0 \cdot c^3} \cdot \frac{\gamma^2 \cdot p^2 \cdot v^2}{m^2 \cdot R^2} \quad (3.12)$$

Dabei sind  $q$  die Ladung,  $p$  der Impuls,  $v$  die Geschwindigkeit und  $m$  die Masse des Teilchens,  $\epsilon_0$  die elektrische Feldkonstante,  $c$  die Lichtgeschwindigkeit,  $R$  der Krümmungsradius und  $\gamma$  der Lorentz-Faktor

$$\gamma = \frac{1}{\sqrt{1 - \frac{v^2}{c^2}}} \quad (3.13)$$

Für die Energie  $E$  und den Impuls des Teilchens gelten

$$E^2 - p^2 \cdot c^2 = m^2 \cdot c^4 \quad (3.14)$$

und

$$p = \gamma \cdot m \cdot v \quad (3.15)$$

Da für die Erzeugung hochenergetischer Synchrotronstrahlung Teilchengeschwindigkeiten nahe der Lichtgeschwindigkeit notwendig sind, kann Gleichung 3.12 mit den Vereinfachungen

$$v = c \quad (3.16)$$

und

$$E^2 = p^2 \cdot c^2 \quad (3.17)$$

umgeformt werden zu

$$\frac{dU}{dt} = \frac{2}{3} \cdot \frac{q^2 \cdot c}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0} \cdot \frac{\gamma^4}{R^2} = \frac{2}{3} \cdot \frac{q^2 \cdot c}{4 \cdot \pi \cdot \epsilon_0} \cdot \frac{E^4}{(m \cdot c^2)^4 \cdot R^2} \quad (3.18)$$

Die abgestrahlte Energie pro Zeiteinheit ist damit proportional zur vierten Potenz der Teilchenenergie und umgekehrt proportional zur vierten Potenz der Teilchenmasse. Dank ihrer geringen Masse sind Elektronen deshalb verglichen mit schwereren Ladungsträgern wie Protonen vorteilhaft. Ein möglichst kleiner Krümmungsradius wirkt sich positiv aus.

Synchrotronstrahlungsquellen werden in Quellen der ersten, zweiten, dritten und vierten Generation eingeordnet, die sich im Wesentlichen durch die Brillanz der Strahlung unterscheiden. Als Brillanz wird die Bündelung der Synchrotronstrahlung bezeichnet, sie ist definiert als die Anzahl der Photonen  $N$ , die in der Zeit  $t$  bezogen auf die Fläche  $A$  emittiert werden, dividiert durch den Raumwinkel  $\Omega$ , in den die Strahlung abgegeben wird, und die mit dem Faktor  $10^{-3}$  multiplizierte spektrale Bandbreite  $\Delta\lambda$  [73, S. 118].

$$B = \frac{N}{A \cdot t \cdot \Omega \cdot 10^{-3} \cdot \Delta\lambda} \quad (3.19)$$

Während bei Quellen der ersten Generation Synchrotronstrahlung als Nebenprodukt von Teilchenbeschleunigern für Experimente der Teilchenphysik entsteht, werden bei Quellen der zweiten Generation Speicherringe genutzt, in denen die Ladungsträger auf polyedrischen Bahnen gehalten werden. Nacheinander passieren sie dabei gerade und gebogene Teilstücke. Auf den geraden Abschnitten werden die Elektronen mit Multipolmagneten präzise geführt und gebündelt, zusätzlich wird der Energieverlust ausgeglichen. In den Biegungen sorgen Dipolmagnete für eine Umlenkung, bei der Synchrotronstrahlung frei wird. Bei Teilchenenergien von mehreren GeV reicht das Emissionsspektrum vom infraroten Spektralbereich mit Wellenlängen um 100  $\mu\text{m}$  bis in den Spektralbereich der Gammastrahlung mit Wellenlängen um 10 pm. Die Lebensdauer der Elektronen im Speicherring hängt überwiegend von der Qualität des Vakuums im Ring ab, sie liegt zwischen einigen Stunden und Tagen. Um die Brillanz weiter zu erhöhen, werden in Quellen der dritten Generation alternierend angeordnete Magnete verwendet, mit denen die Elektronen auf eine oszillierende Bahn gezwungen werden. Die Strahlung geht in diesem Fall nicht nur von einem, sondern von einer Folge hintereinander geschalteter Kreisbögen aus. In Wiggler werden die Elektronen stark abgelenkt, im Vergleich zur Strahlung durch einen Dipolmagneten kann die Intensität im gesamten Spektralbereich um 4–6 Größenordnungen erhöht werden. Undulatoren lenken die Elektronen nur wenig aus ihrer ursprünglichen Bahn aus. Aufgrund von Interferenzeffekten kommt es zu einer energetisch schmalbandigen Emission von Synchro-

tronstrahlung, deren Brillanz noch einmal um 3–4 Größenordnungen höher liegt. Beispiele für Synchrotronstrahlungsquellen der dritten Generation sind die Quellen BESSY II (Helmholtz-Zentrum Berlin, Deutschland), ESRF (European Synchrotron Radiation Facility, Frankreich), die ALS (Lawrence Berkeley Laboratory, USA) und SPring-8 (Japan Synchrotron Radiation Research Institute, Japan). Quellen der vierten Generation bilden Freielektronen-Laser, mit denen die Brillanz um weitere 10 Größenordnungen gesteigert werden kann. In einem Linearbeschleuniger werden Elektronen beschleunigt und anschließend in einem mehrere 100 m langen Undulator auf eine oszillierende Bahn gebracht. Die Strahlung verstärkt sich dabei wie in einem Laser selbst [73, S. 116 f., 112, S. 5 f.].

### 3.2.3 Der Elektronenspeicherring BESSY II

Am Elektronenspeicherring BESSY II des Helmholtz-Zentrums Berlin werden Elektronen schrittweise beschleunigt. Zunächst bringt eine Elektronenkanone ähnlich einer Fernsehbildröhre Elektronen auf eine Energie von 70 keV. Anschließend erfolgen weitere Beschleunigungen durch Hohlraumresonatoren in einem Mikrotron auf 50 MeV und in einem Synchrotron auf eine Endenergie von 1,7 GeV, was einer Geschwindigkeit der Elektronen von 299 792,44 km/s oder 99,999 995 % der Lichtgeschwindigkeit im Vakuum entspricht. In Hohlraumresonatoren werden Elektronen in Paketen mit Radiowellen beschleunigt. Schließlich werden die Elektronen in einen Speicherring mit einem Umfang von 240 m injiziert. Der gesamte Beschleunigungsvorgang dauert 50 ms und wird solange wiederholt, bis die erforderliche Anzahl an Elektronen im Speicherring erreicht ist. Entsprechend der diskontinuierlichen Arbeitsweise der Hohlraumresonatoren, die im Ring zur Kompensation der Energieverluste eingesetzt werden, bilden die Elektronen keinen zusammenhängenden Strahl, sondern bewegen sich in 360 bis 400 einzelnen Paketen. Der absolute Druck im Speicherring von etwa  $5 \cdot 10^{-8}$  mbar erlaubt eine Lebensdauer der Elektronen zwischen 8 und 10 Stunden. Neben 32 Dipolmagneten, die die Elektronen auf einer näherungsweise kreisförmigen Bahn halten, wirken 144 Quadrupolmagnete und 112 Sextupolmagnete dem natürlichen Bestreben der Elektronen entgegen, auseinanderzudriften. Mit etwa 50 Strahlrohren werden verschiedene Messeinrichtungen mit Synchrotronstrahlung versorgt [113–115].

Eines dieser Strahlrohre ist die BAMline, die von der Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung (BAM) in Kooperation mit dem Institut für Angewandte Materialforschung des Helmholtz-Zentrums Berlin betrieben wird. Die BAMline verfügt über eine Messanlage, die für Untersuchungen mit Synchrotronradiographie geeignet ist. Mit Hilfe von Monochromatoren kann die Energie der Synchrotronstrahlung in einem Bereich von 5 keV bis 80 keV variiert werden, wobei die maximale Photonenflussdichte bis zu  $10^{12}$  Photonen je Quadratmillimeter und Sekunde beträgt. Ähnlich wie bei der Neutronenradiographie wird die von der Probe abgeschwächte Synchrotronstrahlung mit einem Szintillator in Licht umgewandelt, das von einem Kamerasystem aufgenommen wird. Je nach Einstellung können Objekte mit einem maximalen Durchmesser zwischen 3 und bis zu 14 mm mit einer Auflösung zwischen 1,5 und 7  $\mu\text{m}$  je Pixel untersucht werden [116–120].

### 3.2.4 Stand der Forschung und Bewertung

Bisher befassen sich nur wenige Studien mit der Untersuchung von Brennstoffzellen mittels Synchrotronradiographie. Beispiele im Bereich der PEFC finden sich in [121–123]. Wie bei der Neutronenradiographie besteht die Möglichkeit der frontalen oder der seitlichen Blick-



richtung. In [121] wird die frontale Blickrichtung gewählt, um die Verteilung flüssigen Wassers in den Diffusionsschichten und Strömungsverteilerkanälen zu analysieren. Die verwendete Messzelle mit einer Elektrodenfläche von  $100\text{ cm}^2$  weist Bohrungen mit einem Durchmesser von 8 mm in den metallischen Endplatten auf, die als Fenster für die Synchrotronstrahlung dienen. Synchrotronstrahlung mit einer Energie von 13 keV ist geeignet, die übrigen Zellkomponenten in ausreichendem Maß zu durchdringen und gleichzeitig geringe Mengen flüssigen Wassers zu detektieren. Bei Pixelgrößen zwischen 1,5 und  $3,5\text{ }\mu\text{m}$  geschieht dies mit optischen Auflösungen zwischen 3 und  $7\text{ }\mu\text{m}$ . Die zeitliche Auflösung beträgt circa 4,8 s, bestehend aus 1 s Belichtungszeit und 3,8 s Auslesezeit. Aufgrund verschiedener Strömungsverteilergeometrien kann Wasser in den Kathodenkanälen von Wasser in den Anodenkanälen und in den Diffusionsschichten unterschieden werden. Mit steigender Stromdichte und sinkendem Wasserstoffdurchfluss nimmt die Menge flüssigen Wassers insgesamt zu. Es können zwei verschiedene Wassertransportmechanismen identifiziert werden: zum einen ein Mechanismus, bei dem sich Poren der Diffusionsschicht kontinuierlich füllen, bis ein gewisses Maß erreicht ist und zum anderen ein eruptiver Mechanismus, bei dem sich zyklisch zunächst Wasser in Poren der Diffusionsschicht ansammelt, bis es sich schließlich abrupt zu einem Tropfen im Kathodenkanal vereinigt, der dann allmählich verdampft. Die nahezu konstante Frequenz des eruptiven Mechanismus, der immer in etwa die gleichen Poren betrifft, wird bei einer Reduktion des Wasserstoffdurchflusses erhöht. Der eruptive Transportmechanismus wird in [122] unter seitlicher Blickrichtung bestätigt. Zusätzlich erlaubt die Messzelle mit je einem Anoden- und Kathodenkanal und einer Elektrodenfläche von  $12\text{ cm}^2$  Aussagen über das Wasserprofil in den Diffusionsschichten bei verschiedenen Stromdichten. Unter den gewählten Bedingungen tritt bei  $100\text{ mA/cm}^2$  kaum flüssiges Wasser auf. Ab  $600\text{ mA/cm}^2$  bilden sich dagegen sowohl in der Kathoden- als auch in der Anoden-Diffusionsschicht vor allem nahe der mikroporösen Schicht und an der Außenseite Wasseransammlungen. Bei einem Lastwechsel von 500 auf  $600\text{ mA/cm}^2$  vergehen näherungsweise 10 bis 15 Minuten, bis in beiden Diffusionsschichten ein Gleichgewichtszustand erreicht ist. Aufgrund der vergleichsweise langsamen Diffusion von kathodenseitigem Wasser durch die Membran zur Anode wird der Gleichgewichtszustand an der Außenseite der Anoden-Diffusionsschicht zuletzt erreicht. Nach [123] kann bei einer Reduktion des Kathodendurchflusses eine Veränderung des Wassertransportmechanismus beobachtet werden. Im Gegensatz zum eruptiven Mechanismus wachsen dabei die Tropfen im Kathodenkanal periodisch langsam an und werden plötzlich ausgetragen.

In Direkt-Methanol-Brennstoffzellen kann bei verringertem Anodendurchfluss und Belichtungszeiten zwischen 1 und 4 s das Wachstum von Kohlenstoffdioxidblasen in den Anodenkanälen beobachtet werden [124]. Auflösungen zwischen 2 und  $5\text{ }\mu\text{m}$  machen bei frontaler Blickrichtung herstellungsbedingte Risse in den Katalysatorschichten sichtbar, die sich auch nach mehrstündigem Betrieb nicht schließen. Ein vermuteter Quellungsprozess der Katalysatorschichten aufgrund des Polymeranteils wird nicht bestätigt. Ein für seitliche Aufnahmen geeignetes Zelldesign wird in [125] gezeigt. Es basiert auf graphitischen Strömungsverteilern mit quadratischer Grundfläche, in die je ein horizontal mäandrierender Kanal eingearbeitet ist. An zwei Wendungen ist ein vertikales Kanalstück eingefügt, das durch Aussparungen im Graphit seitlich durchstrahlt werden kann (Abbildung 3.3). Die Wandstärke des verbleibenden Graphits im Strahlengang beträgt 6,4 mm.

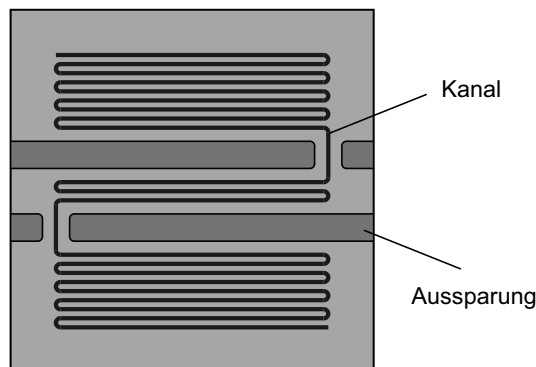


Abbildung 3.3: Schematische Darstellung eines Zelldesigns für seitliche Blickrichtung nach [125]

Mit ihrer deutlich höheren örtlichen Auflösung bei gleichzeitig geringerer Belichtungszeit stellt die Synchrotronradiographie eine zur Neutronenradiographie komplementäre Methode dar. Sie erlaubt die Untersuchung kleinster Wassermengen in den Poren von Diffusionsschichten, auch bei dynamischen Betriebsbedingungen. Dabei bleibt der abbildbare Bereich auf eine Fläche unterhalb von einem Quadratzentimeter beschränkt. Die Messzellen müssen spezielle Vorkehrungen wie Bohrungen in den Endplatten oder Aussparungen in den Strömungsverteilerplatten aufweisen, die das Verhalten beeinflussen können. Eine Kombination mit Stromdichtemessungen wird beispielsweise durch die starke Abschwächung der Synchrotronstrahlung durch metallische Kontakte erschwert.

### 3.3 Ortsaufgelöste Stromdichtemessung

Die Kenntnis der lokalen Stromdichteverteilung innerhalb einer Brennstoffzelle ist in vielerlei Hinsicht von Bedeutung. In diesem Unterkapitel werden diesbezüglich einige Messmethoden vorgestellt. Besonderes Augenmerk gilt dabei der Stromdichtemessung mit Hilfe von Platinen und kompensierten Messwiderständen. Darüber hinausgehende Informationen finden sich beispielsweise in [126–127].

In der Literatur werden verschiedene Ansätze zur ortsaufgelösten Stromdichtemessung verfolgt. Als einzige nichtinvasive Methode wird die Magnetotomographie genannt. Sie basiert auf der Messung des äußeren Magnetfelds, das durch den inneren Stromfluss einer Zelle oder eines Stacks hervorgerufen wird. Zwar müssen magnetisierbare Komponenten wie Endplatten und Spannungselemente aus gewöhnlichem Stahl durch nicht magnetisierbare ersetzt werden, weitere Eingriffe in den Aufbau sind aber nicht erforderlich. Herausforderungen der Magnetotomographie liegen in der Anfälligkeit gegenüber störenden Magnetfeldern aus der Umgebung und in der eindeutigen Rekonstruktion der inneren Ströme anhand des detektierten Magnetfelds. Die Methode befindet sich derzeit in einer frühen Entwicklungsphase und wird bisher nicht angewandt [128–131].

#### 3.3.1 Invasive Methoden

Alle invasiven Methoden der ortsaufgelösten Stromdichtemessung sind mit Modifikationen des Zellaufbaus verbunden, die den Betrieb in unterschiedlichem Maß beeinflussen. Sie unterscheiden sich zum einen in der Anzahl modifizierter Komponenten und zum anderen im zugrunde liegenden Messprinzip. In [132] werden drei Varianten gegenübergestellt. Die erste

besteht darin, nur Teilbereiche der Elektrodenfläche mit Katalysator zu beschichten. Werden drei MEAs untersucht, bei denen ausgehend vom Lufteintritt je ein Drittel, zwei Drittel oder die gesamte Elektrodenfläche mit Katalysator beschichtet ist, können im Vergleich Aussagen über die Stromdichte in den drei Regionen am Lufteintritt, in der Mitte und am Luftaustritt gewonnen werden. Die Eigenschaften der beschichteten Flächen müssen dabei als gleichwertig angenommen werden, das heißt, es darf keine qualitativen Schwankungen zwischen den einzelnen MEAs geben. Alternativ ist es möglich, Teilbereiche der Elektrodenfläche mit einer dünnen PTFE-Folie abzudecken. Die örtliche Auflösung ergibt sich aus der Anzahl der Flächensegmente. Bei der zweiten Variante werden an einigen Stellen kreisförmige Stücke mit etwa 10 mm Durchmesser aus Anoden und Kathoden ausgestanzt und durch kleinere ersetzt. Ähnlich wird mit den Strömungsverteilern verfahren. Auf diese Weise entstehen runde isolierte Unterzellen, die von einer größeren Hauptzelle umgeben sind. Über separate Schaltungen können die einzelnen Zellen unabhängig voneinander betrieben werden. Damit ist es beispielsweise möglich, gezielt nur die Unterzellen zu belasten, während die Hauptzelle unbelastet bleibt, oder bei gleicher Spannung aller Zellen den gewöhnlichen Zellbetrieb nachzubilden. Die örtliche Auflösung entspricht der Größe und Anordnung der Unterzellen. Die dritte Variante besteht in einem passiven Widerstandsnetzwerk zwischen Strömungsverteilerplatte und Endplatte. Das Netzwerk wird von 121 Graphitelementen gebildet, die in eine Platte integriert sind. Wird die Zelle belastet, rufen die fließenden Ströme Spannungen über den Graphitelementen hervor, die mit Messleitungen erfasst werden. Mit hoher zeitlicher und örtlicher Auflösung kann so die Stromdichteverteilung der gesamten Elektrodenfläche untersucht werden.

Mit dem Einsatz von Platinen ist es möglich, Ströme und Spannungen einzelner Segmente nach außen zu führen, so dass Messwiderstände außerhalb der Zelle angeordnet werden können. In [133] wird ein solcher Ansatz beschrieben, bei dem die Anode segmentiert wird und eine Platine gleichzeitig als Anoden-Strömungsverteiler und Stromabnehmer dient. Die Platine verfügt über Strömungskanäle und 18 vergoldete Segmente, über die die Segmentströme nach außen abgeleitet werden. Im Wechsel wird der Strom eines Segments gemessen, während die übrigen 17 Segmente zusammengeschaltet werden. Die Spannung zwischen Anode und Kathode wird dabei konstant gehalten.

Anstelle von Messwiderständen wird in [5, 134] der Einsatz von Hall-Sensoren beschrieben, mit denen Segmentströme in Leitern anhand ihres Magnetfelds detektiert werden können. Auch hier besteht die Möglichkeit, die Sensoren in die Messzelle zu integrieren oder außerhalb anzuordnen.

Die Messgenauigkeit hängt einerseits vom Messprinzip und andererseits vom Grad der Segmentierung ab. Grundsätzlich können in jeder nicht segmentierten Schicht, das heißt in jeder Schicht, in der keine isolierten Teilflächen existieren, Querströme auftreten. Dabei handelt es sich um Ströme innerhalb einer Schicht, die senkrecht zur Hauptstromrichtung gerichtet sind. Zwei Extreme bilden eine unmodifizierte Zelle, in der Querströme in allen Komponenten auftreten und eine Zelle, die vollständig segmentiert ist. Umfasst die Segmentierung sämtliche Zellkomponenten, ist zwar die zu erwartende Messgenauigkeit maximal, die inneren Prozesse werden aber gestört. Im anderen Fall bleibt das Verhalten unbeeinflusst, es muss aber mit einer Nivellierung der Stromdichteverteilung gerechnet werden. Aufgrund der unterschiedlichen Dicken und elektrischen Leitfähigkeiten sind die Querströme innerhalb der Strömungsverteiler bedeutender als die innerhalb der MEA.

Werden die Strömungsverteiler möglichst dünn gestaltet, kann das Ausmaß der Querströme gemindert werden. Daneben haben auch die Rückwirkungen der Messvorrichtung einen Einfluss. In einer unmodifizierten Zelle schließen sich an die Strömungsverteiler Endplatten an, die näherungsweise eine Äquipotentialfläche bilden. Wird beispielsweise ein einfaches Widerstandsnetzwerk in Verbindung mit einem nicht segmentierten Strömungsverteiler verwendet, führen lokal unterschiedliche Stromdichten zu verschiedenen Spannungen über den Widerständen. Eine Äquipotentialfläche ist damit nicht mehr gegeben und es kommt verstärkt zu Querströmen im Strömungsverteiler, die mit steigenden Widerstandswerten anwachsen. Hall-Sensoren mindern diesen Effekt, bei ihnen ist lediglich der Widerstand des Strom abführenden Leiters zu berücksichtigen. Mit geeigneten Schaltungen ist es möglich, Rückwirkungen durch Widerstände zu vermeiden. Ein Beispiel wird in [7] beschrieben. Der vorgestellte Ansatz basiert auf einer Platine mit vergoldeten Segmenten, von denen je ein Kontakt zur Spannungsmessung und ein Kontakt zur Stromabnahme nach außen geführt werden. Die Segmentströme werden mit Messwiderständen detektiert, wobei der Spannungsabfall über den Widerständen und den stromführenden Leitungen kompensiert wird, so dass sich an den Segmenten eine Äquipotentialfläche ergibt. Jedes Segment verfügt über eine separate Kompensationsschaltung, die in Abbildung 3.4 vereinfacht dargestellt ist.

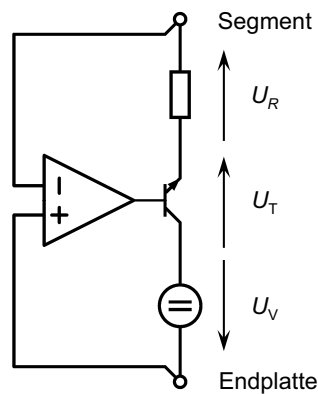


Abbildung 3.4: Kompensationsschaltung eines Messwiderstands

Der Strom, der normalerweise vom Strömungsverteiler direkt in die Endplatte eintritt, wird nach außen abgeleitet und durch einen Messwiderstand geführt. Entsprechend der Stromstärke ergibt sich über dem Messwiderstand die Spannung  $U_R$ . Diese wird mit Hilfe eines Transistors in Verbindung mit einem Operationsverstärker und einer Spannungsversorgung kompensiert. Die Versorgungsspannung  $U_V$  muss groß genug gewählt werden, um die Spannungsabfälle  $U_R$  über dem Messwiderstand und  $U_T$  über dem Transistor unter allen Betriebsbedingungen ausgleichen zu können.

$$U_R + U_T - U_V = 0 \quad (3.20)$$

Die einzelnen Segmentströme ergeben sich aus den Widerstandswerten und den Spannungen der Messwiderstände. Auf der Rückseite der Platine sind über den Segmenten Temperatursensoren angeordnet, die zusätzlich die Erfassung einer Temperaturverteilung ermöglichen.

Angesichts des geringeren Aufwands und der kaum vorhandenen Beeinflussung innerer Abläufe kann es sinnvoll sein, auf eine Segmentierung der MEA und der Strömungsverteiler zu verzichten. Auf diese Weise zeichnet sich der Zellaufbau durch eine hohe Flexibilität aus. Komponenten mit gleichen äußeren Abmessungen wie MEAs und Strömungsverteiler können leicht ausgetauscht und ihre Eigenschaften variiert werden. Die Kombination mit Platinen hat gegenüber anderen Ansätzen Vorzüge. Platinen können dünn ausgeführt und über Steckverbindungen mit externen Messwiderständen und Kompensationsschaltungen verbunden werden, was besonders in Verbindung mit Neutronenradiographie von Vorteil ist. Zwar schwächt auch das Platinenmaterial die Neutronenstrahlung ab, eine simultane Messung der Stromdichte- und Wasserverteilung bleibt aber möglich.

### 3.3.2 Simulation

Selbst dann, wenn sich an einen Strömungsverteiler eine Äquipotentialfläche anschließt, kommt es bei einer inhomogenen Stromdichteverteilung zu Querströmen innerhalb des Strömungsverteilers. Triebkraft dafür sind Potentialdifferenzen an der Seite, die der MEA zugewandt ist. Um die Größenordnung der Querströme abzuschätzen, wird ein vereinfachtes Modell des Strömungsverteilers verwendet. Beispielhaft wird ein graphitischer Strömungsverteiler mit einer Dicke von 3 mm und einer Fläche von 42 mm × 42 mm angenommen, der gedanklich in 25 gleich große quadratische Segmente unterteilt wird. Eingearbeitete Kanalstrukturen werden dabei nicht berücksichtigt. Jedes der Segmente wird als Widerstandsnetzwerk mit einem Knotenpunkt in der räumlichen Mitte betrachtet. Die elektrische Leitfähigkeit senkrecht zur Plattenebene wird mit je einem Widerstand unter- und oberhalb des Knotens simuliert, die Leitfähigkeit in der Ebene durch Widerstände, die jeweils zwei benachbarte Knoten von Segmenten miteinander verbinden, die sich eine gemeinsame Grenzfläche teilen. Der besseren Übersicht wegen wird das Prinzip der Vernetzung nur anhand von zwei Segmenten in Abbildung 3.5 skizziert.

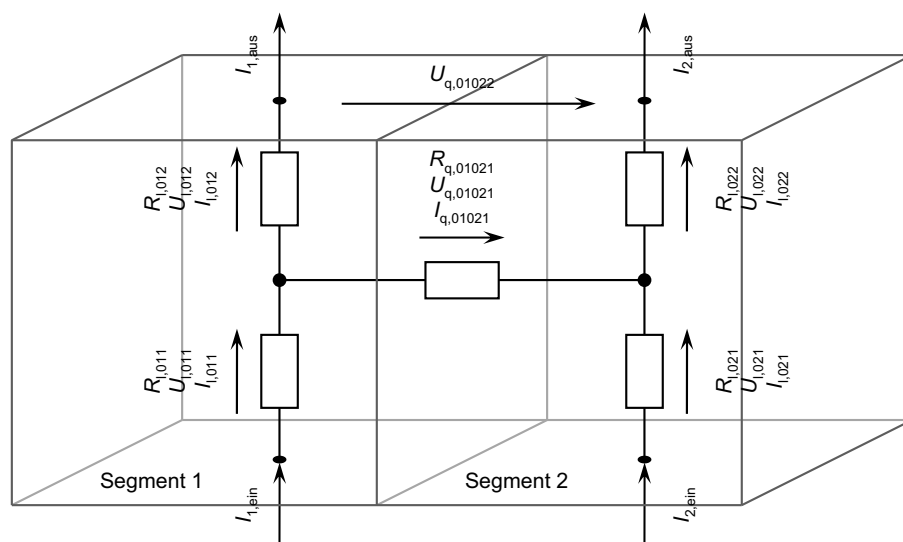


Abbildung 3.5: Widerstandsmodell zweier Segmente

Die Widerstände ergeben sich aus den Segmentabmessungen und den Materialdaten. Mit der Kantenlänge der Grundfläche  $b_s$  und der Segmentdicke beziehungsweise -höhe  $h_s$  gelten

$$A_l = b_s \cdot b_s \quad (3.21)$$

und

$$A_q = h_s \cdot b_s \quad (3.22)$$

Dabei ist  $A_l$  die Grundfläche und  $A_q$  die gemeinsame Grenzfläche beider Segmente. Mit den spezifischen Widerständen des Graphits  $\rho_l$  senkrecht zur Plattenebene und  $\rho_q$  in Plattenebene ergeben sich die zugehörigen Widerstände der Segmente  $R_l$  und  $R_q$  zu

$$R_l = \rho_l \cdot \frac{h_s}{A_l} \quad (3.23)$$

und

$$R_q = \rho_q \cdot \frac{b_s}{A_q} \quad (3.24)$$

Bezogen auf die Segmente 1 und 2 des Modells gelten

$$R_{l,011} = R_{l,012} = R_{l,021} = R_{l,022} = \frac{R_l}{2} \quad (3.25)$$

und

$$R_{q,01021} = R_q \quad (3.26)$$

Mit dem Ohm'schen Gesetz

$$R = \frac{U}{I}, \quad (3.27)$$

der Kirchhoff'schen Knotenregel

$$\sum_{k=1}^n I_k = 0 \quad (3.28)$$

und der Kirchhoff'schen Maschenregel

$$\sum_{m=1}^n U_m = 0 \quad (3.29)$$

lassen sich Beziehungen zwischen den einzelnen Größen formulieren. Nach der Knotenregel ist die Summe aller  $n$  zu- und abfließenden Ströme eines Knotens gleich null. Ebenso addieren sich nach der Maschenregel alle  $n$  Teilspannungen eines Maschenumlaufs zu null.

Insgesamt ergeben sich bei 25 Segmenten 90 Gleichungen nach dem Ohm'schen Gesetz, 25 Knotengleichungen und 40 Maschengleichungen. Diese Gleichungen können als lineares Gleichungssystem in der Form

$$A \cdot x = b \quad (3.30)$$

notiert werden, wobei  $A$  eine quadratische Matrix mit je 155 Zeilen und Spalten,  $b$  ein Spaltenvektor mit 155 Elementen und  $x$  der gesuchte Lösungsvektor mit ebenfalls 155 Elementen ist. Bei Vorgabe aller Widerstände, der eintretenden Segmentströme und der Querspannungen, das heißt Potentialdifferenzen zwischen den Segmentausgängen, können die austretenden Segmentströme als Teil des Lösungsvektors unter Zuhilfenahme einer geeigneten Software wie beispielsweise Matlab berechnet werden.

Trotz seiner Einfachheit erlaubt das Modell verschiedene Betrachtungen. Ein Messsystem mit unkompensierten Messwiderständen kann nachgebildet werden, indem die Segmentwiderstände oberhalb der Segmentknoten abweichend von Gleichung 3.25 um den Wert der Messwiderstände erhöht werden. Eine Äquipotentialfläche wird simuliert, indem die Querspannungen an den Segmentausgängen zu null gesetzt werden. Darüber hinaus ist es möglich, die Folgen einer fehlerbehafteten Äquipotentialfläche zu untersuchen. Dies geschieht mit der gezielten Vorgabe von Querspannungen an den Segmentausgängen ungleich null.

Im Folgenden wird zunächst der Fall unkompensierter Messwiderstände betrachtet. Die Festlegung der Widerstände erfolgt auf Basis der Daten des Graphitmaterials BBP 4 der Firma Eisenhuth [135]. Danach beträgt der spezifische Widerstand in Plattenebene  $50 \mu\Omega\cdot\text{m}$  und senkrecht zu Plattenebene  $240 \mu\Omega\cdot\text{m}$ . Für die Messwiderstände wird ein Wert von je  $100 \text{ m}\Omega$  angenommen. Im linken Teil von Abbildung 3.6 ist beispielhaft eine Stromdichteverteilung vorgegeben, bei der in das erste Segment des Strömungsverteilers kein Strom eintritt, während alle übrigen Segmente mit einer Stromdichte von  $100 \text{ mA/cm}^2$  beaufschlagt werden. Die Ergebnisse der Simulation werden im rechten Teil gezeigt.

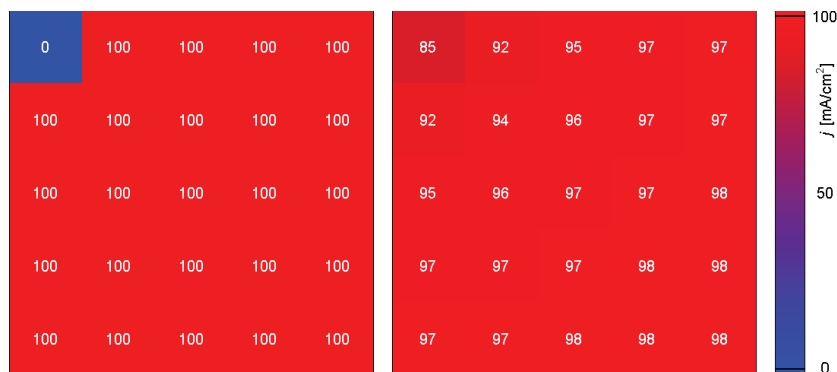


Abbildung 3.6: Simulation der Stromdichteverteilung mit unkompensierten  $100\text{-m}\Omega$ -Messwiderständen; links: eintretende Stromdichten, rechts: austretende Stromdichten

Die auftretenden Querströme innerhalb des Strömungsverteilers führen zu einer deutlichen Angleichung der Stromdichten, wobei die durchschnittliche Stromdichte aller Segmente von  $96 \text{ mA/cm}^2$  erhalten bleibt. Mit  $85 \text{ mA/cm}^2$  ist die Abweichung zwischen Eintritts- und Austrittsströmungsdichte beim ersten Segment am größten, bei den Nachbarsegmenten beträgt sie

noch maximal  $8 \text{ mA/cm}^2$ . Mit zunehmender Entfernung nimmt die Abweichung weiter ab. Die Querströme werden durch das herstellungsbedingte ungünstige Verhältnis zwischen den spezifischen Widerständen in der Plattenebene und senkrecht zur Plattenebene begünstigt. Mit wachsenden Messwiderstandswerten nehmen die Querströme zu.

Unter Annahme einer Äquipotentialfläche sind die Querströme wesentlich geringer. Abbildung 3.7 zeigt die Simulation bei gleicher Eintrittsströmungsverteilung.

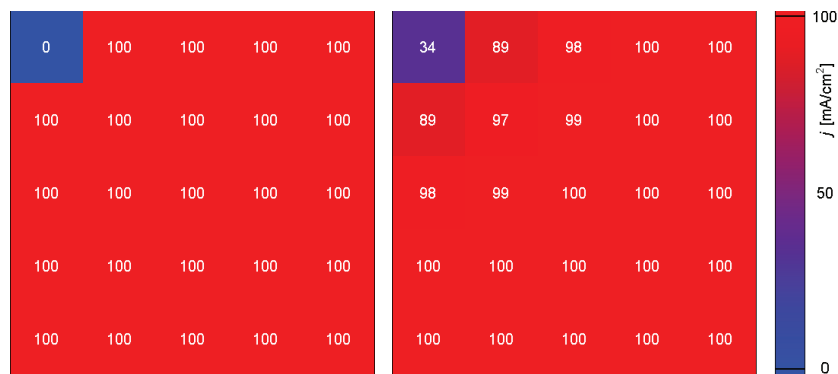


Abbildung 3.7: Simulation der Stromdichteverteilung mit Äquipotentialfläche;  
links: eintretende Stromdichten, rechts: austretende Stromdichten

Die Abweichung am ersten Segment beträgt nun lediglich  $34 \text{ mA/cm}^2$ . Zusätzlich ist die Wirkung auf entfernte Segmente geringer. Mit Ausnahme des zweiten und sechsten Segments werden die übrigen Segmente weniger stark in ihren Werten beeinflusst.

Auch die Anordnung und der Betrag einer Inhomogenität haben Einfluss auf die Messgenauigkeit. Befindet sich die Störung nicht beim ersten, sondern beim dreizehnten Segment, wächst die Abweichung auf  $51 \text{ mA/cm}^2$  an (Abbildung 3.8, oben). Dies ist auf die veränderte Umgebung des Segments zurückzuführen. Während das erste Segment in einer Ecke liegt und nur zwei Nachbarsegmente mit gemeinsamer Grenzfläche hat, besitzt das dreizehnte Segment vier Nachbarsegmente, mit denen Querströme ausgetauscht werden können. Wird die Differenz der eintretenden Stromdichten von  $100$  auf  $50 \text{ mA/cm}^2$  gesenkt, verringert sich auch die Abweichung des mittleren Segments auf  $25 \text{ mA/cm}^2$  (Abbildung 3.8, Mitte). Entsprechend ergibt sich bei einer Differenz von  $10 \text{ mA/cm}^2$  eine Abweichung von  $5 \text{ mA/cm}^2$  (Abbildung 3.8, unten). Damit lässt sich ein linearer Zusammenhang zwischen Abweichungen und Differenzen der Eintrittsströmungen erkennen.

Ist die Äquipotentialfläche fehlerbehaftet, beispielsweise infolge inexakt arbeitender elektronischer Bauteile der Kompensationsschaltungen, treten selbst bei einer homogenen Eintrittsströmungsverteilung Querströme und damit Abweichungen zwischen ein- und austretenden Stromdichten auf. Abbildung 3.9 zeigt exemplarisch den Fall, dass zwischen den Ausgängen des mittleren Segments und denen aller übrigen Segmente eine Potentialdifferenz von  $0,1 \text{ mV}$  besteht. Abhängig vom Vorzeichen der Potentialdifferenz wird die Stromdichte am Ausgang des mittleren Segments im Vergleich zur Eintrittsströmung um  $10 \text{ mA/cm}^2$  erniedrigt oder erhöht. Der absolute Betrag der Abweichung wächst mit der Potentialdifferenz an, wird aber nicht von der Höhe der Eintrittsströmung beeinflusst.



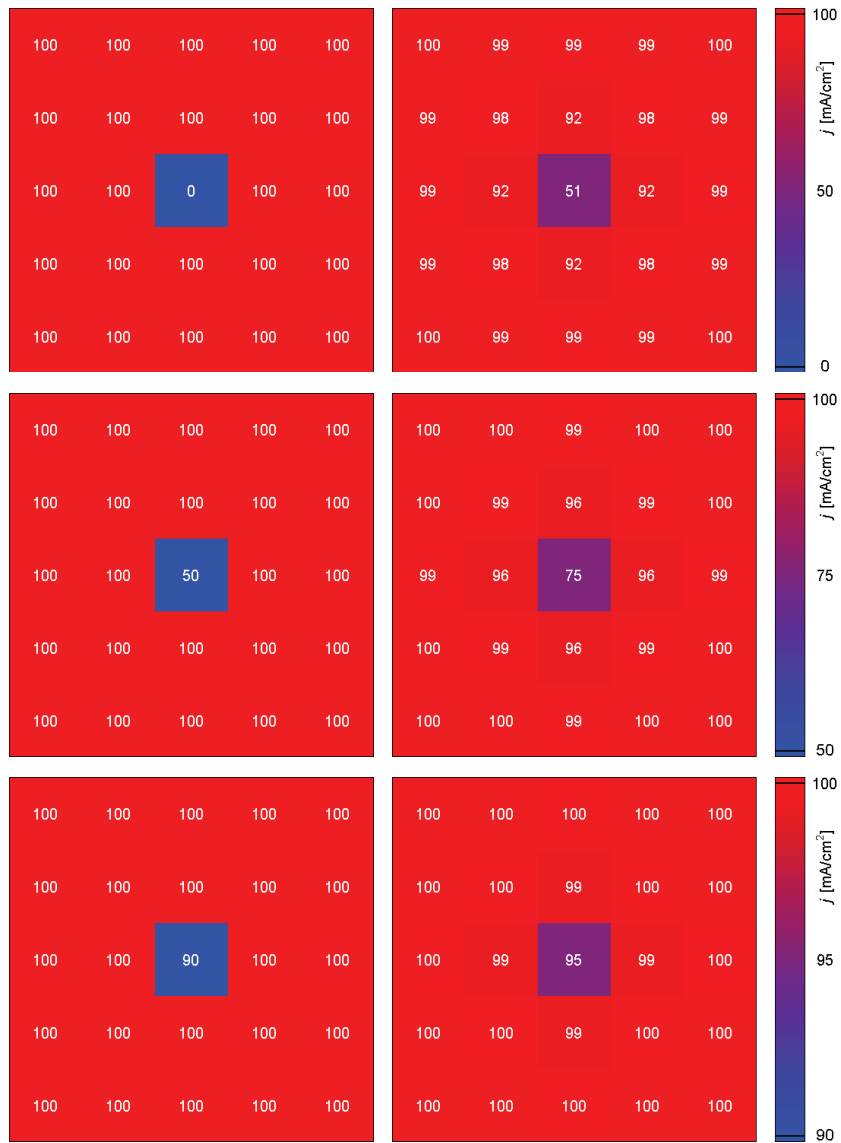


Abbildung 3.8: Simulation der Stromdichteverteilung mit Äquipotentialfläche bei Variation der Eingangsstromdichten; links: eintretende Stromdichten, rechts: austretende Stromdichten

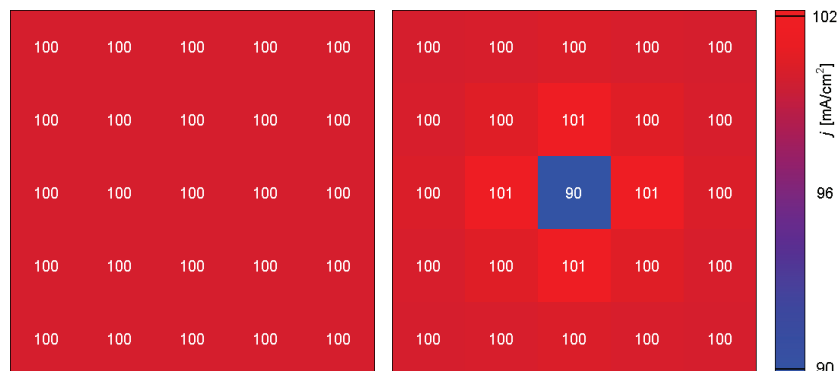


Abbildung 3.9: Simulation der Stromdichteverteilung mit fehlerbehafteter Äquipotentialfläche;  
links: eintretende Stromdichten, rechts: austretende Stromdichten;  
0,1 mV Potentialdifferenz zwischen mittlerem Segment und Umgebung

### 3.4 Zusammenfassung

Neutronenstrahlung wird durch verschiedene chemische Elemente unterschiedlich stark abgeschwächt. Besonders hoch ist die Abschwächung durch wasserstoffreiche Verbindungen, während Kohlenstoff und Metalle wie Aluminium die Strahlung in wesentlich geringerem Maß schwächen. Eine Methode, die diese Eigenschaft nutzt, ist die Neutronenradiographie. Sie ist geeignet, Wasseransammlungen in Brennstoffzellen während des Betriebs zu detektieren. Eine Messzelle wird dabei mit Neutronen durchstrahlt und die transmittierte Strahlung wird mit einem geeigneten Szintillator in Verbindung mit einer CCD-Kamera aufgezeichnet.

Neutronenstrahlung kann auf verschiedenen Wegen erzeugt werden. Eine ausreichende Intensität wird mit Spallationsquellen und Forschungsreaktoren erreicht. Bei Spallationsquellen werden Protonen auf hohe Energien beschleunigt und mit schweren Atomkernen zur Kollision gebracht, wobei je Proton über dreißig Neutronen freigesetzt werden können. In Forschungsreaktoren entstehen Neutronen bei der Spaltung von  $^{235}\text{U}$ . Um eine Kettenreaktion aufrechtzuerhalten, müssen die energiereichen Neutronen abgebremst werden. Im Forschungsreaktor BER II des Helmholtz-Zentrums Berlin geschieht dies mit dem Moderator Wasser. Die moderierten Neutronen können als thermische Neutronen direkt Experimenten zugänglich gemacht oder mit einer kalten Quelle weiter gebremst werden. Kalte Neutronen können in gekrümmten Neutronenleitern zu entfernten Messeinrichtungen transportiert werden, wobei schnelle Neutronen und Gammastrahlung eliminiert werden. In der Versuchsanlage CONRAD am Ende eines Neutronenleiters stehen kalte Neutronen für neutronenradiographische Untersuchungen zur Verfügung.

Je nach Fragestellung können Messzellen frontal oder seitlich durchstrahlt werden. Flächen bis  $100\text{ cm}^2$  können mit örtlichen Auflösungen zwischen  $100$  und  $250\text{ }\mu\text{m}$  und mit Belichtungszeiten zwischen  $10$  und  $30\text{ s}$  untersucht werden. Ein spezieller Aufbau mit einer vertikalen schlitzförmigen Blende erlaubt für kleinere Flächen und unter Verlängerung der Belichtungszeit eine optische Auflösung von  $20\text{ }\mu\text{m}$  in horizontaler Richtung, die besonders für die seitliche Betrachtung der einzelnen Schichten einer MEA interessant ist.

Eine komplementäre Methode ist die Synchrotronradiographie, die auf der Abschwächung von Synchrotronstrahlung beruht. Synchrotronstrahlung ist elektromagnetische Strahlung,

die bei einer Beschleunigung von Ladungsträgern entsteht. Aufgrund ihrer geringen Masse sind besonders Elektronen als Ladungsträger geeignet. In Elektronenspeicherringen werden sie mit hoher Geschwindigkeit annähernd auf einer Kreisbahn gehalten, wobei sie in tangentialer Richtung Synchrotronstrahlung abgeben. Ein Beispiel ist der Elektronenspeicherring BESSY II des Helmholtz-Zentrums Berlin, an dessen Versuchsanlage BAMline Synchrotronstrahlung mit Energien zwischen 5 und 80 keV zur Verfügung steht. Da Synchrotronstrahlung im Gegensatz zu Neutronenstrahlung sehr stark durch Metalle und Zellkomponenten aus Graphit geschwächt wird, können nur speziell präparierte Zellbereiche mit dünnen Wandstärken durchstrahlt werden. Entsprechend der Einstellung des Kamerasystems können Flächen mit Durchmessern zwischen 3 und 14 mm und Auflösungen zwischen 1,5 und 7  $\mu\text{m}$  je Pixel betrachtet werden. Die zeitliche Auflösung liegt im Bereich weniger Sekunden. Die Synchrotronradiographie ist daher besonders für Untersuchungen, die eine hohe optische Auflösung erfordern, und für dynamische Messungen aussichtsreich.

Inhomogenitäten im Stofftransport führen zu lokal unterschiedlichen Stromdichten über der Elektrodenfläche. Eine Möglichkeit, diese zu erfassen, bietet die orts aufgelöste Stromdichtemessung mit Hilfe von Platinen und kompensierten Messwiderständen. Eine Platine mit einzelnen Kontaktsegmenten wird dabei zwischen einem Strömungsverteiler und einer Endplatte eingesetzt, Strom- und Spannungsleitungen werden nach außen geführt. Die Messwiderstände und Kompensationsschaltungen werden außerhalb der Messzelle angeordnet, wobei jedem Segment je ein Messwiderstand und eine Kompensationsschaltung zugeordnet sind. Über die Messwiderstände können die einzelnen Segmentströme und damit die zugehörigen Stromdichten ermittelt werden. Die Kompensationsschaltungen verhindern Potentialdifferenzen zwischen den Kontaktsegmenten und damit eine Zunahme von Querströmen innerhalb des Strömungsverteilers im Vergleich zu unmodifizierten Messzellen. Zwar ist die Messgenauigkeit infolge der Querströme reduziert, durch den Verzicht auf die Segmentierung des Strömungsverteilers bleiben aber die zellinternen Prozesse ungestört. Zudem bleibt der Aufbau auf diese Weise flexibel, Strömungsverteiler mit verschiedenen Geometrien können ohne großen Aufwand ausgetauscht und getestet werden. Temperatursensoren auf der Rückseite der Platine erlauben gleichzeitig die Aufzeichnung der Temperaturverteilung. Aufgrund der geringen Abschwächung durch die Platine kann die orts aufgelöste Stromdichtemessung mit Neutronenradiographie kombiniert werden, wodurch eine direkte Korrelation zwischen Flüssigkeits- und Stromdichteverteilung möglich wird.

## 4 Experimentelles

Gegenstand dieses Kapitels ist die Beschreibung der Messausrüstung und der experimentellen Umgebung. Schwerpunkte bilden die verwendeten Messzellen sowie die Anordnung und Durchführung der Versuche.

### 4.1 Konstruktion von Messzellen

Je nach Messmethode und Fragestellung werden Messzellen mit besonderen Merkmalen benötigt. In diesem Unterkapitel werden die verschiedenen Zellen vorgestellt, deren Bauteile überwiegend in der Zentralabteilung für Technologie des Forschungszentrums Jülich gefertigt werden.

#### 4.1.1 Grundsätzlicher Aufbau

Im Folgenden wird exemplarisch der Aufbau der Messzelle QZ18F beschrieben, deren Hauptkomponenten in Abbildung 4.1 dargestellt sind. Sie verfügt über eine quadratische Elektrodenfläche von 42 mm × 42 mm und wird für orts aufgelöste Stromdichtemessungen und Neutronenradiographie eingesetzt.

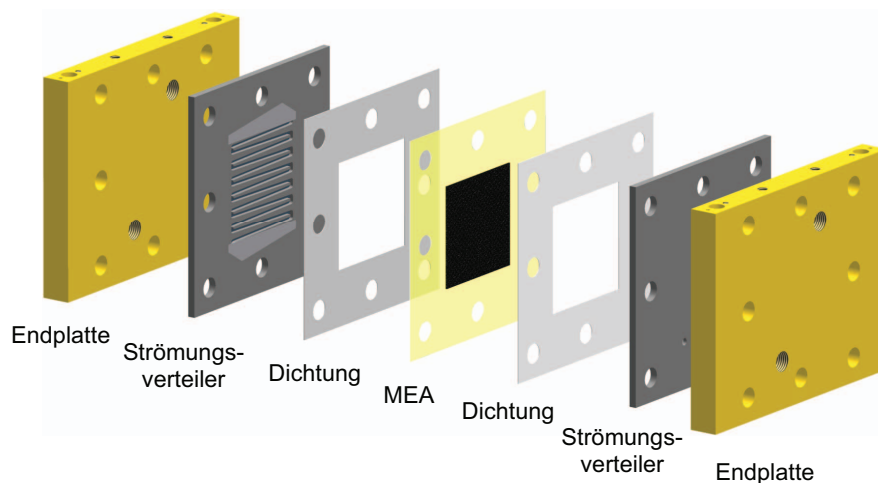


Abbildung 4.1: Aufbau einer Messzelle

In der Mitte befindet sich die MEA, daran schließen sich Dichtungen aus PTFE-Folie an, die um die Elektrodenfläche herum verlaufen. Zu Dichtzwecken und um eine gleichmäßige Druckverteilung zu erreichen, entspricht die Größe der Membran den äußeren Abmessungen der Dichtungen. Die Membran und die Dichtungen werden mit Stanzwerkzeugen in die gewünschte Form gebracht. Die quadratischen Strömungsverteiler mit einer Kantenlänge von 90 mm und einer Dicke von 3 mm bestehen aus dem Graphitmaterial BBP 4 der Firma Eisenhuth. Die Oberflächen werden zunächst geschliffen, im Anschluss werden die Strömungskanäle gefräst. Die Endplatten bestehen aus dem Aluminiumwerkstoff AlMg3, der besonders gut für neutronenradiographische Messungen geeignet ist. Er schwächt die Neutronenstrahlung nur in geringem Maß ab und wird nur wenig aktiviert. Zugleich ist er ein

guter elektrischer und thermischer Leiter. Zur Vermeidung hoher Kontaktwiderstände durch Oxidschichten zwischen Endplatten und Strömungsverteilern wird die Oberfläche der Endplatten zunächst vernickelt und anschließend vergoldet. Eine Plattendicke von 12 mm gewährleistet die nötige mechanische Stabilität. Bohrungen für Heizpatronen und Thermoelemente werden außen angebracht, dazu wird die Grundfläche der Platten seitlich um je 12 mm erweitert. Auf diese Weise wird der Strahlengang über der Elektrodenfläche bei der Neutronenradiographie nicht beeinträchtigt. Der Verlauf der Bohrungen ist in Abbildung 4.2 dargestellt.

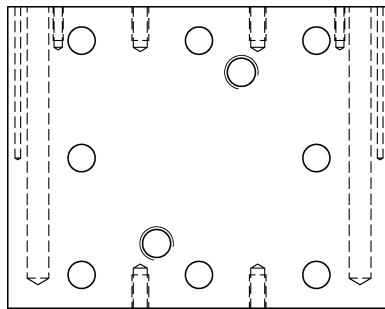


Abbildung 4.2: Zeichnung einer Endplatte

Gewindebohrungen dienen der Sicherung der Heizpatronen und der Befestigung von Strom- und Spannungsabnehmern. Die Zellkomponenten werden mit acht Schrauben der Gewindegröße M6 verspannt, indem alle Schrauben gleichmäßig mit einem Drehmoment von 5 Nm angezogen werden. Hülsen mit Auflagefläche zwischen Endplatten und Unterlegscheiben verhindern einen elektrischen Kontakt und damit einen Kurzschluss der Zelle. Sie bestehen aus Vespel<sup>a</sup>, einem mechanisch und thermisch sehr stabilen Kunststoff. Auch im Inneren der Zelle werden Hülsen aus Vespel zur Isolation der Schraubengewinde eingesetzt. Die Hülsen dienen gleichzeitig der Zentrierung der Bauteile. Die Versorgung von Anode und Kathode erfolgt durch Bohrungen über die Rückseiten der Strömungsverteiler mit Hilfe von Röhrchen aus Polyvinylidenfluorid (PVDF). An einem Ende besitzen die Röhrchen einen Absatz mit größerem Durchmesser, der mit einer Nut versehen ist. In diese wird zur Abdichtung ein O-Ring aus Viton<sup>b</sup> eingelegt. Gewindehülsen aus Aluminium, die in dafür vorgesehene Gewinde der Endplatten gedreht werden, drücken die Röhrchen samt dem Dichtring gegen die Strömungsverteiler. Die beschriebenen Kleinkomponenten sind in Abbildung 4.3 dargestellt.

Zur orts aufgelösten Stromdichtemessung wird eine Platine mit 25 quadratischen Kontaktsegmenten zwischen dem Anoden-Strömungsverteiler und der anodenseitigen Endplatte eingesetzt. Die vergoldeten Segmente sind dem Strömungsverteiler zugewandt. Jedes Segment ist über eine Durchkontaktierung mit Strom- und Spannungsleitungen auf der Platinenrückseite verbunden. Die Leitungen führen zu Steckverbindungen außerhalb der Zellfläche, die der Anbindung an die Messtechnik dienen. Ebenfalls auf der Rückseite befindet sich über jedem Segment je ein Sensor zur Erfassung der Temperaturverteilung.

---

<sup>a</sup> Polyimid der Firma DuPont

<sup>b</sup> Fluorelastomer der Firma DuPont

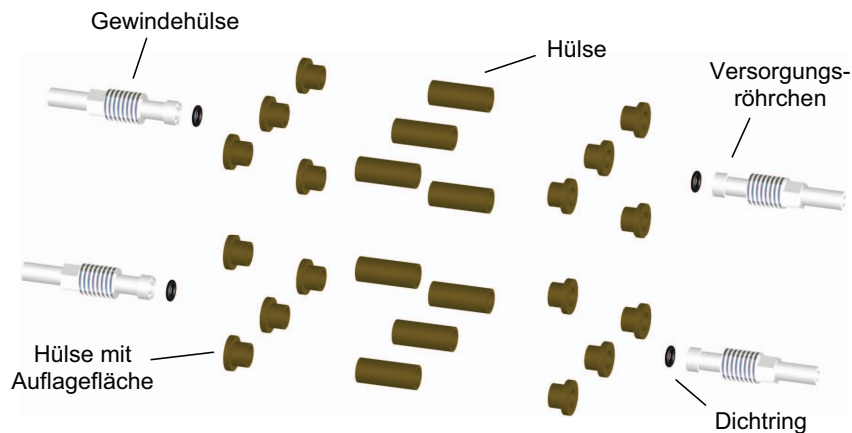


Abbildung 4.3: Explosionszeichnung von Kleinkomponenten

Um die Temperaturen an der Rückseite des Strömungsverteilers möglichst exakt zu messen, werden die Durchkontaktierungen und die Spalte zwischen Sensoren und Platine mit Wärmeleitkleber gefüllt. Ein Abstandhalter aus Aluminium mit Aussparungen schützt die Temperatursensoren vor mechanischen Belastungen. Kurzschlüsse auf der Platinenrückseite werden mit einer flexiblen elastischen Kunststoffolie zwischen Abstandhalter und Platine vermieden. Die Folie passt sich der Platinenoberfläche an und bildet Taschen um die Sensoren herum. Zudem verhindert sie, dass Feuchtigkeit an die Platinenrückseite gelangt und die Messungen beeinträchtigt. Abbildung 4.4 zeigt die Anordnung der Platine, des Abstandhalters und der Folie zwischen dem Strömungsverteiler und der Endplatte.

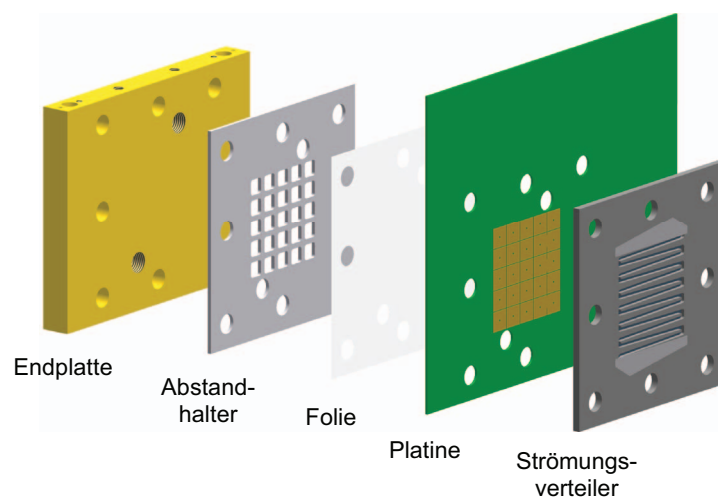


Abbildung 4.4: Anordnung einer Platine mit 25 Segmenten für 42 mm × 42 mm Elektrodenfläche

Abbildung 4.5 zeigt eine Photographie der Messzelle in montiertem Zustand. Der weiße Einbaustecker auf der Platine oben links bildet die Schnittstelle zu den Temperatursensoren, die weiße Buchse auf der linken Seite und die schwarzen Einbaustecker oben dienen der Anbindung von Strom- und Spannungsmessleitungen.



Abbildung 4.5: Messzelle für 42 mm × 42 mm Elektrodenfläche mit Platine

In Verbindung mit dem beschriebenen Zelldesign werden verschiedene Strömungsverteilergeometrien verwendet. An der Anodenseite wird entweder eine Gitterstruktur oder ein Einfachmäander eingesetzt (Abbildung 4.6).

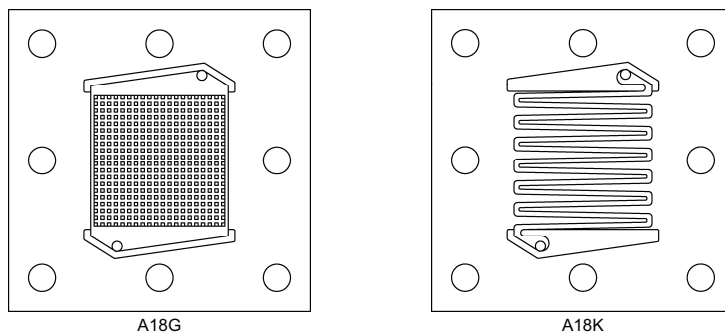


Abbildung 4.6: Anoden-Strömungsverteiler für das Zelldesign QZ18F

Die Gitterstruktur A18G besteht aus Würfeln mit 1 mm Kantenlänge. Der Abstand zwischen den Reihen beträgt sowohl in horizontaler als auch vertikaler Richtung 1 mm. Die Zulaufbohrung unten mündet in einen Einlassbereich, von dem aus die Methanollösung in die Gitterstruktur eingeleitet wird. Der Auslassbereich oben ist punktsymmetrisch zum Einlassbereich. Sowohl am Ein- als auch am Auslass werden 0,4 mm dicke Edelstahlplättchen in dafür vorgesehene Aussparungen eingelegt (Abbildung 4.7). Die Plättchen schließen bündig mit der Oberfläche des Strömungsverteilers ab und geben der Dichtung und der MEA eine feste Auflagefläche. Der Einsatz der Plättchen erhöht zusätzlich die Flexibilität bei der Gestaltung der Kanalgeometrie. Unabhängig vom Ort der Versorgungsbohrungen kann die Strömung beliebig über die Elektrodenfläche geführt werden. Die Gittergeometrie weist mit 73 % ein hohes Kanalfächenverhältnis auf und führt aufgrund der großen durchströmten Querschnittsfläche zu geringen durchschnittlichen Strömungsgeschwindigkeiten. Das Einfachmäander A18K besteht aus nur einem Kanal mit einer Querschnittsfläche von 1,5 mm × 1,5 mm. Das Kanalfächenverhältnis ist mit 46 % geringer, die Strömungs-

geschwindigkeit dagegen erhöht. Das Kanaldesign ist der Anoden-Strömungsverteilergeometrie des Horizontalkommissionierer-Stacks nachempfunden (siehe Unterkapitel 2.4) und ermöglicht bei der Radiographie mit frontaler Blickrichtung eine eindeutige Zuordnung von Flüssigkeiten in den Anoden- und Kathodenkanälen.

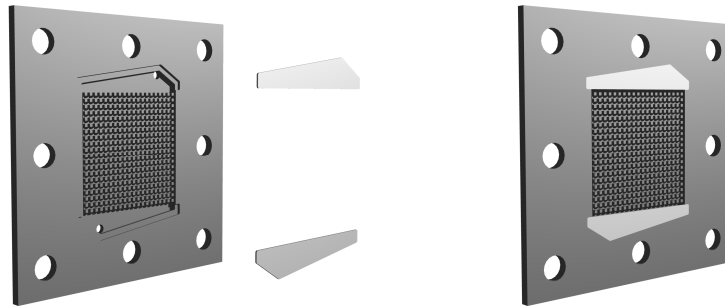


Abbildung 4.7: Abdeckung des Ein- und Auslassbereichs von Strömungsverteilern mit Edelstahlplättchen

Die Strömungsverteilergeometrien für die Kathodenseite sind in Abbildung 4.8 dargestellt. Die Gitterstruktur K18G ist spiegelsymmetrisch zur Anodenstruktur A18G. Einerseits begünstigt die geringe Strömungsgeschwindigkeit in der Struktur die Bildung von Wasseransammlungen, andererseits werden die versorgungshemmenden Auswirkungen gemildert, da die Strömung blockierende Tropfen leicht umgehen kann. Die geraden parallelen Kanäle der Struktur K18K1515 mit einer Querschnittsfläche von  $1,5 \text{ mm} \times 1,5 \text{ mm}$  entsprechen der Kathoden-Strömungsverteilergeometrie des Horizontalkommissionierer-Stacks. Die unterschiedliche Elektrodengröße führt dabei in der kleineren Struktur zu einer wesentlich geringeren Strömungsgeschwindigkeit, die in der Geometrie K18K1504 durch eine Reduktion der Kanaltiefe auf  $0,4 \text{ mm}$  erhöht wird. Dazwischen liegen die Strukturen K18K1508 und K18K1506 mit Kanaltiefen von  $0,8$  und  $0,6 \text{ mm}$ , die in der Darstellung mit der Struktur K18K1504 identisch sind. Die Struktur K18K1004 verfügt in Summe über den gleichen durchströmten Kanalquerschnitt wie die Struktur K18K1504, die Kanäle und Stege sind aber lediglich  $1,0 \text{ mm}$  breit. Bei gleichem Kanalflächenverhältnis von  $51 \%$  ergeben sich unter den schmalen Stegen kürzere Diffusionswege. Bei parallelen Kanälen wirken sich blockierende Wassertropfen gravierender aus als bei einer Gitterstruktur, da bereits ein einzelner Tropfen die Luftströmung in einem kompletten Kanal bremsen oder zum Stillstand bringen kann. Die beiden Strukturen K18DS und K18ES basieren auf den Untersuchungen in [30], nach denen Konzentrationsgradienten mit Spiralgeometrien reduziert werden können. Die Struktur K18DS besteht aus zwei Kanälen, die je eine Spirale bilden, wobei eine Spirale die obere und die andere Spirale die untere Zellhälfte versorgt. Da die Kanäle einen gemeinsamen Zu- und Ablauf haben, kann einer der Kanäle durch Wasser blockiert werden, während der andere mit doppelter Geschwindigkeit durchströmt wird. Die Strömung ist streckenweise nach oben gerichtet, so dass Wasser entgegen der Schwerkraft transportiert werden muss und der Wasseraustrag erschwert wird. Gleiches gilt für die Struktur K18ES, die aus nur einem spiralförmigen Kanal besteht. Dieser wird allerdings zwangsläufig kontinuierlich mit der gesamten Luftmenge durchströmt.

Eine Zusammenstellung aller verwendeten Zell- und Platinendesigns findet sich in Anhang 9.5, Tabelle 9.3, technische Daten zu den Strömungsverteilergeometrien in Anhang 9.6, Tabelle 9.4.



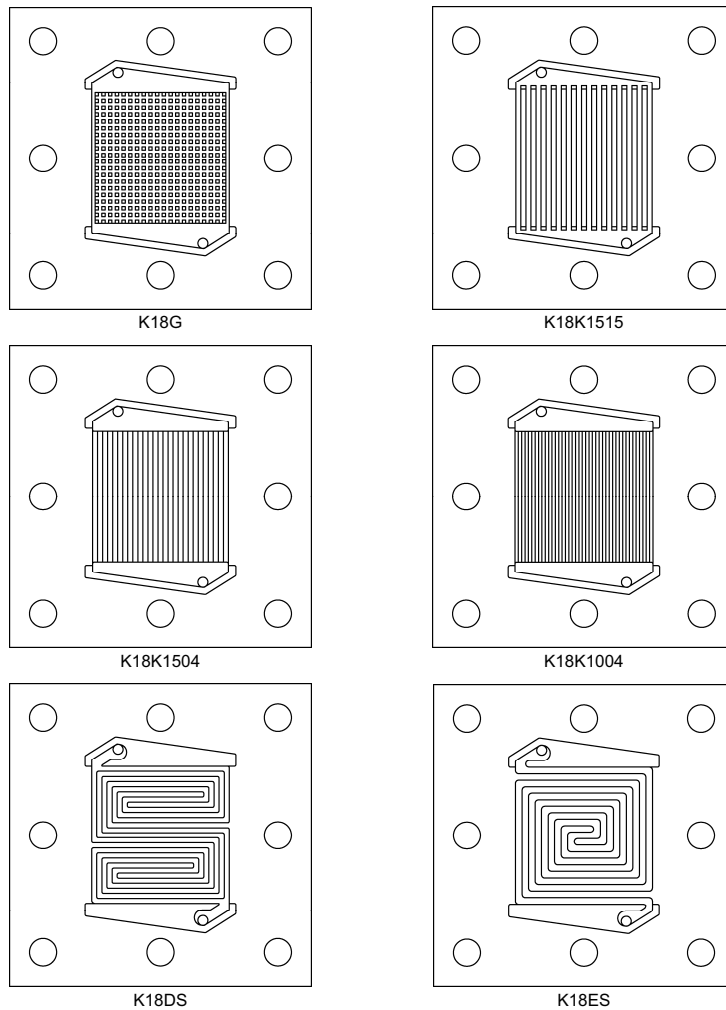


Abbildung 4.8: Kathoden-Strömungsverteiler für das Zelldesign QZ18F

### 4.1.2 Spezielle Entwicklungen

Das Zelldesign QZ18DMF für ortsauflöste Stromdichtemessung und Neutronenradio-graphie hat im Gegensatz zu dem oben beschriebenen Design QZ18F zwei Zu- und Abläufe je Strömungsverteiler. Damit können die jeweils zwei mäandrierenden Kanäle des Anoden- und Kathoden-Strömungsverteilers (Abbildung 4.9) separat versorgt werden. Die Strömungsgeschwindigkeit ist bedingt durch den Kanalquerschnitt von  $1 \text{ mm}^2$  je Kanal und der geringen Kanalanzahl sehr hoch. In Verbindung mit einer Stegbreite von 2 mm ergibt sich ein Kanalfächenverhältnis von lediglich 34 %. Die Segmentierung der Platine ist auf die spezielle Geometrie der Kanäle angepasst. Bei insgesamt  $4 \times 7$  gleich großen Segmenten deckt jedes Segment zwei horizontale Kanalabschnitte ab.

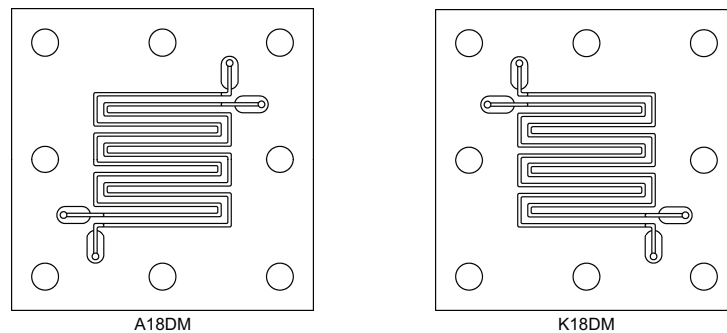


Abbildung 4.9: Strömungsverteiler für das Zelldesign QZ18DMF;  
links: Anoden-Strömungsverteiler, rechts: Kathoden-Strömungsverteiler

Das Zelldesign QZ18SRF ist für synchrotronradiographische Untersuchungen mit ortsauflösender Stromdichtemessung unter frontaler Blickrichtung angepasst. Es basiert auf dem Design QZ18F mit den Strömungsverteilergeometrien A18K und K18K1504. Die Endplatten besitzen an drei Stellen, oben, in der Mitte und unten, quadratische Aussparungen mit 8 mm Höhe und Breite. Sie dienen als Fenster für die Synchrotronstrahlung, wobei nur ein Fenster gleichzeitig durchstrahlt werden kann. Die Fenster oben und unten liegen jeweils über einer Kehre des Anodenkanals. Da die Platine die Strahlung zu sehr schwächen würde, wird auch diese mit Fenstern versehen, so dass die Strahlung nur die Strömungsverteiler und die MEA durchdringen muss (Abbildung 4.10). Um die Fenster herum wird je ein Rahmen aus vier Ecksegmenten gelegt. Die gemessenen Ströme der vier Segmente können addiert werden und erlauben auf diese Weise eine Aussage über die durchschnittliche Stromdichte unterhalb des Rahmens und der Fenster. Insgesamt besitzt die Platine 34 Kontaktsegmente, mit denen unter Mittelung der Ecksegmentströme 25 Stromdichten erfasst werden können. Die Anzahl der Temperatursensoren auf der Platinenrückseite wird aus Platzgründen auf 21 reduziert. Bei diesem und allen folgenden Zelldesigns wird die Platine zwischen dem Kathoden-Strömungsverteiler und der kathodenseitigen Endplatte angeordnet.

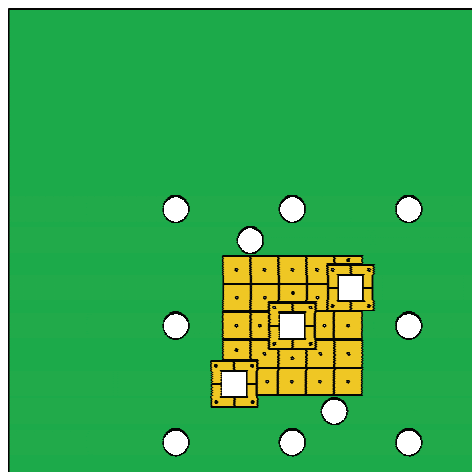


Abbildung 4.10: Platine für das Zelldesign QZ18SRF

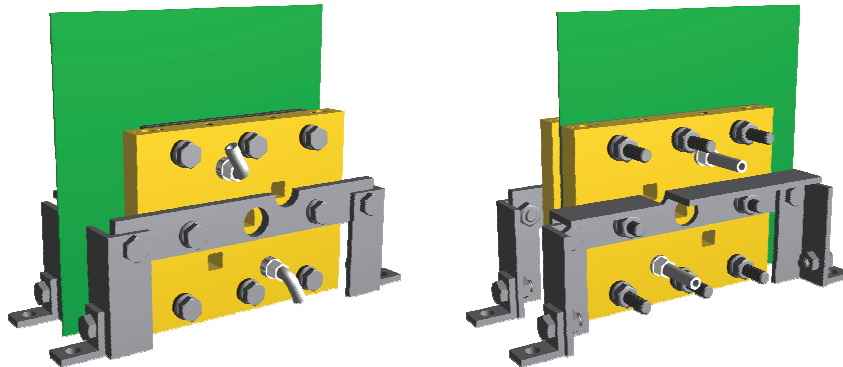


Abbildung 4.11: Zelldesign QZ18SRF mit Befestigungshalterungen;  
links: Blick auf Anodenseite, rechts: Blick auf Kathodenseite

Mit ihrer hohen örtlichen Auflösung ist die Synchrotronradiographie sehr empfindlich gegenüber geringsten Bewegungen der Messzelle im Strahl. Deshalb ist es notwendig, die Zelle möglichst ortsfest im Strahlengang zu positionieren. Während bei neutronenradiographischen Messungen einfache Winkel aus Aluminium zur Befestigung an einer Grundplatte genügen, die mit den unteren überstehenden Gewindestücken der Verspannungsschrauben verschraubt werden, werden die Messzellen für Synchrotronradiographie mit Halterungen aus Stahl gesichert. Stahl ist im Vergleich zu Aluminium schwerer verformbar und hat eine geringere Wärmeausdehnung. Abbildung 4.11 zeigt die Konstruktion für das Zelldesign QZ18SRF. Die Halterungen an beiden Endplatten sind an den mittleren Verspannungsschrauben befestigt. Die Anodenseite wird dem Szintillator zugewandt. Um einen möglichst kleinen Abstand zwischen Zelle und Szintillator zu erreichen, ist die anodenseitige Halterung flach ausgeführt. Aus dem gleichen Grund sind die Versorgungsröhrchen unmittelbar hinter den Gewindehülsen gewinkelt. Über den Fenstern befinden sich Aussparungen.

Das Zelldesign EZ12SRS ist für synchrotronradiographische Untersuchungen mit ortsauflösender Stromdichtemessung unter seitlicher Blickrichtung ausgelegt. Die beiden Strömungsverteilerstrukturen bestehen aus je einem Kanal mit einer Querschnittsfläche von  $1,5 \text{ mm} \times 1,5 \text{ mm}$  (Abbildung 4.12).

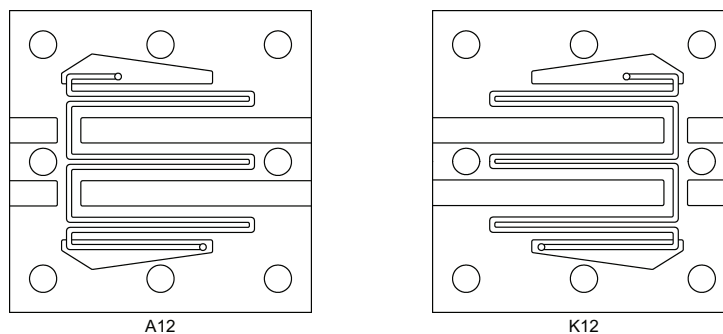


Abbildung 4.12: Strömungsverteiler für das Zelldesign EZ12SRS;  
links: Anoden-Strömungsverteiler, rechts: Kathoden-Strömungsverteiler

Mit 4 mm werden die Platten um ein Drittel dicker ausgeführt als die bisher genannten. An zwei vertikalen Kanalabschnitten werden links- und rechtsseitig Aussparungen vorgesehen. Die Aussparungen sind 7,5 mm hoch, 2,5 mm tief und haben einen horizontalen Abstand von 7 mm. Dieser umfasst die Kanalbreite und die Auflagebreiten für die Elektrode und die Dichtung. Die E-förmige Elektrode ist an diesen Stellen 3,5 mm breit, die Dichtung wird mit einer Breite von je 1,5 mm ausgeführt. Rechts und links der Elektrode verbleibt eine Toleranzbreite von je 0,25 mm. Die Elektroden mit einer Fläche von  $12,17 \text{ cm}^2$  und die Dichtungen werden mit Stanzwerkzeugen ausgestanzt. Die Platine besitzt 24 horizontale und 2 vertikale Segmente und pro Segment je einen Temperatursensor. Die MEA inklusive Dichtungen und das Platinendesign sind in Abbildung 4.13 dargestellt. Der verringerten Membranfläche entsprechend werden die Verspannungsschrauben mit 4 Nm Drehmoment angezogen.

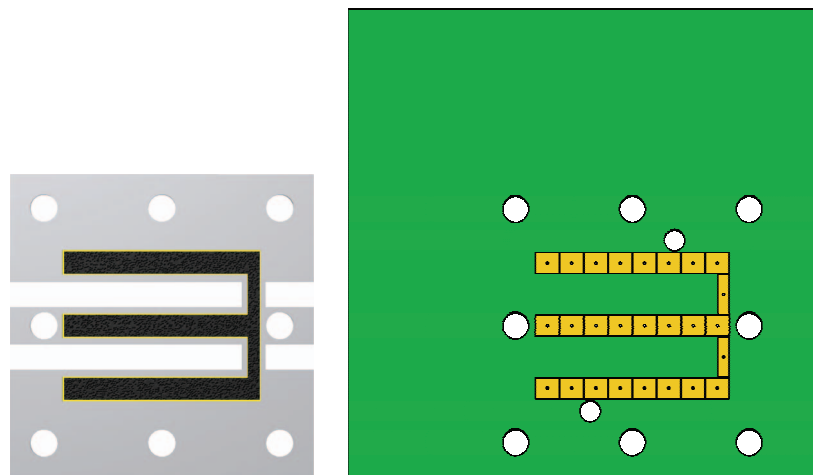


Abbildung 4.13: MEA mit Dichtungen und Platine für das Zelldesign EZ12SRS

In montiertem Zustand bilden die Aussparungen Fenster für die Synchrotronstrahlung. Die Befestigungswinkel und die Überstände der Platine sind so angeordnet, dass das zu untersuchende vertikale Kanalstück nah an den Szintillator herangebracht werden kann (Abbildung 4.14).

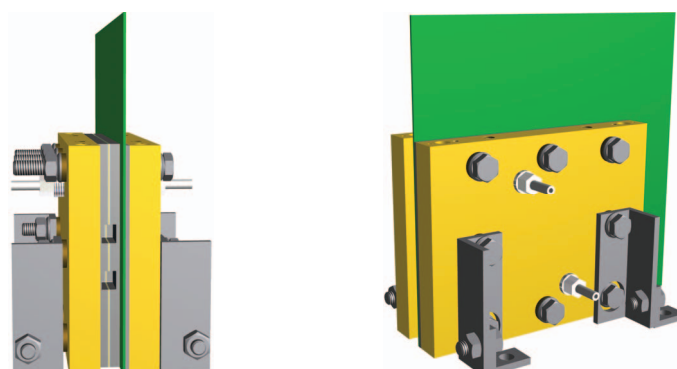


Abbildung 4.14: Zelldesign EZ12SRS mit Befestigungshalterungen;  
links: Blick auf die Fenster für Synchrotronstrahlung, rechts: Blick auf die Kathodenseite

#### 4 Experimentelles

Das Zelldesign SZ315F bietet die Möglichkeit, den Betrieb einer einzelnen Zelle des Horizontalkommissionierer-Stacks nachzubilden. Die Strömungsverteiler A315 und K315K15 entsprechen in der Geometrie und dem Material den Komponenten des Stacks (Abbildung 4.15). Gleiches gilt für die beiden Dichtrahmen aus glasfaserverstärktem Kunststoff. Auch die Größe und Form der Elektroden ist mit  $314,75 \text{ cm}^2$  identisch. Die genannten Strömungsverteiler bestehen aus einer 1,5 mm dicken Lage bindemittelfreien Sigrflex<sup>a</sup>, in die die Kanäle in voller Tiefe eingearbeitet sind. Die Kanalstrukturen werden mit einer 0,55 mm dicken Rückwand aus imprägniertem Sigrflex verpresst, so dass die Kanäle formstabil gehalten werden.

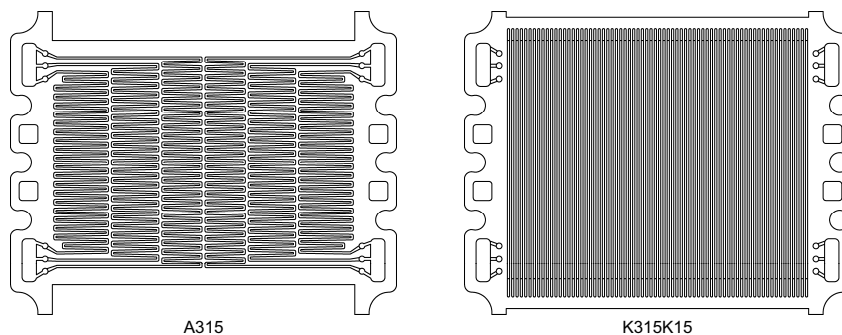


Abbildung 4.15: Strömungsverteiler mit Geometrien des Stacks für das Zelldesign SZ315F;  
links: Anoden-Strömungsverteiler, rechts: Kathoden-Strömungsverteiler

Die Anodenstruktur A315 besteht aus insgesamt sechs 1,5 mm breiten mäandrierenden Kanälen, wobei jeweils drei Kanäle einen gemeinsamen Zulauf haben und eine Zellhälfte versorgen. Wie beim Stack wird die Methanollösung über eine der Endplatten zugeführt und seitlich in die Kanäle eingespeist. Die Kathodenstruktur besteht aus geraden parallelen Kanälen, auch sie sind 1,5 mm breit. Die Versorgung mit Luft geschieht von oben über die gesamte Breite der Kanalfläche. Aussparungen oben und unten in der Rückwand, den Dichtungen und im Anoden-Strömungsverteiler bilden angrenzende Spalte, durch die die Luft ein- und ausströmen kann. Um das Abfließen von Wassertropfen aus den Kanalenden zu erleichtern, wird in die Aussparung der Rückwand ein saugfähiger Docht eingelegt.

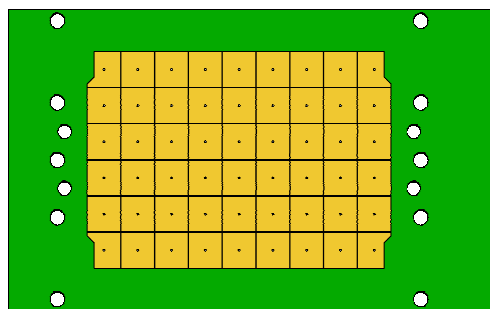


Abbildung 4.16: Platine für das Zelldesign SZ315F

<sup>a</sup> Expandierter Graphit der SGL Group

Dieser nimmt Wasser aus den Kanälen auf und lässt es unten abtropfen. Die Platine besitzt 54 an die Form der Elektrodenfläche angepasste Kontaktsegmente und ebenso viele Temperatursensoren (Abbildung 4.16). Zum Schutz vor Feuchtigkeit wird zwischen dem Kathoden-Strömungsverteiler und der Platine eine 0,5 mm dicke Trennplatte aus Sigrflex eingefügt. Die Anordnung der Zellkomponenten zeigt Abbildung 4.17. Vereinfachend werden die Temperatursensoren auf der Platinenrückseite nicht dargestellt.

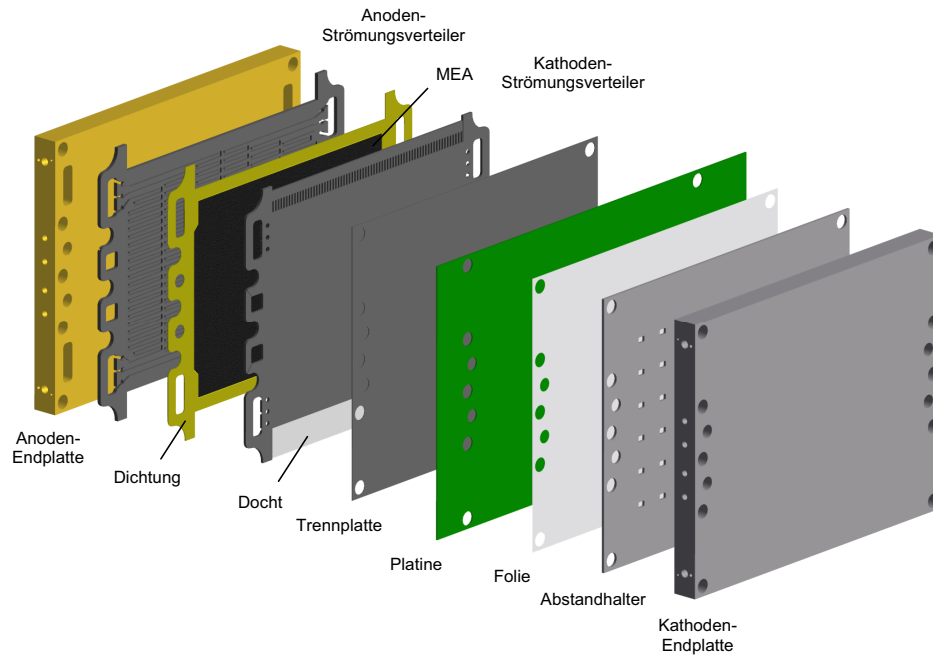


Abbildung 4.17: Aufbau des Zelldesigns SZ315F

Neben der Kanalstruktur K315K15 mit 1,5 mm tiefen Kanälen werden auf der Kathodenseite die Kanalstrukturen K315K10 und K315K055 mit 1,0 und 0,55 mm tiefen Kanälen sowie Strömungsverteiler mit Gitterstruktur verwendet. Letztere sind in Abbildung 4.18 dargestellt.

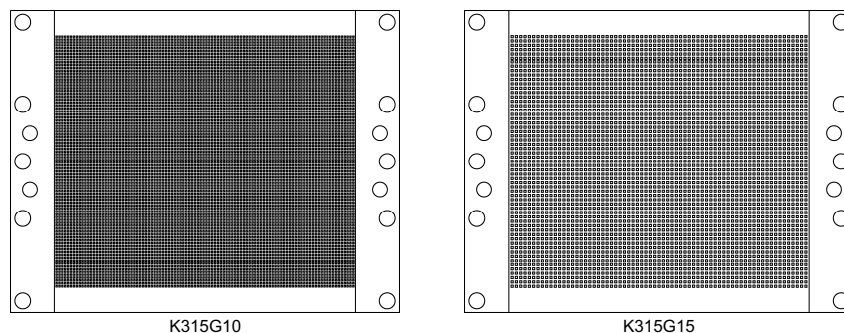


Abbildung 4.18: Kathoden-Strömungsverteiler mit Gitterstruktur für das Zelldesign SZ315F

Die Struktur K315G10 entspricht der Struktur K18G für die kleinere Elektrodenfläche. Die Würfel haben eine Kantenlänge von 1,0 mm. In der größeren Geometrie ist die Strömungs-

geschwindigkeit im Vergleich deutlich erhöht. In der Struktur K315G15 mit Würfeln der Kantenlänge 1,5 mm und ebenso breiten Abständen zwischen den Reihen ist die Strömungsgeschwindigkeit zwar geringer als in der Struktur K315G10, aber immer noch höher als in der Struktur K18G. Aus Stabilitätsgründen wird der Strömungsverteiler K315G15 mit einer Plattendicke von 4 mm statt 3 mm ausgeführt. Bei der Verwendung der Strömungsverteiler mit Gitterstruktur ist eine Trennplatte nicht notwendig. Ebenso wird auf einen Docht verzichtet. Die Endplatten werden mit einer Dicke von 20 mm ausgeführt und mit je vier Heizpatronen bestückt. Die dazu erforderlichen Bohrungen werden oben und unten außerhalb des Strahlengangs angeordnet. Abbildung 4.19 zeigt beispielhaft eine Zeichnung der Anoden-Endplatte.

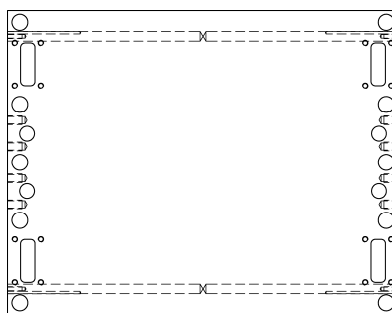


Abbildung 4.19: Zeichnung der Anoden-Endplatte für das Zelldesign SZ315F

Die Messzelle wird auf der linken und rechten Seite mit zehn passend abgelängten Gewindestangen der Größe M8 und zugehörigen Muttern mit einem Drehmoment von 15 Nm verspannt. Um die Durchbiegung der Endplatten zu begrenzen, ohne den Strahlengang zu stören, werden an beiden Endplatten oben und unten Verstärkungsrippen aus Stahl mit einer Dicke von 20 mm eingesetzt. An der Anoden-Endplatte werden vier Anschlussstücke aus PVDF mit PTFE-Dichtungen angebracht, an die Leitungen zur Versorgung der Anode angeschlossen werden können. Die Versorgung der Kathode geschieht über je eine Haube aus Plexiglas ober- und unterhalb der Zelle. Die Hauben sind mit einer Runddichtschnur gegenüber den Endplatten und den dazwischen liegenden Komponenten abgedichtet und besitzen je zwei Verschraubungen, die der Aufnahme von Leitungen für die Luftversorgung und zur Messung der Druckdifferenz zwischen Kathodenein- und Austritt dienen. Mit Aluminiumplatten und Gewindestangen werden die beiden Hauben kraftschlüssig mit der Zelle verbunden. Mit Hilfe von Gewinden in der unteren Aluminiumplatte kann die gesamte Konstruktion an einer Grundplatte befestigt werden. Vier leicht nach innen versetzte Bohrungen in den Zellkomponenten nehmen Zentrierstangen auf, die nach der Montage entfernt werden. Abbildung 4.20 zeigt die Messzelle in montiertem Zustand.

Das Zelldesign IZ11S ermöglicht neutronenradiographische Untersuchungen mit ortsauflösender Stromdichtemessung unter seitlicher Blickrichtung. Die Strukturen der Anoden- und Kathoden-Strömungsverteiler A11 und K11K entsprechen der Kathoden-Strömungsverteilergeometrie K315K des Horizontalkommissionierers-Stacks. Die beiden parallelen Kanäle sind je 1,5 mm breit und tief. Auch die Höhe der 10,57 cm<sup>2</sup> großen Elektrodenfläche entspricht mit 151 mm der Höhe der Elektrodenfläche des Stacks. Damit ergeben sich in den Kathodenkanälen der kleineren und größeren Struktur vergleichbare Strömungsverhältnisse. Als weitere Geometrie wird an der Kathodenseite die Gitterstruktur

K11G mit Würfeln der Kantenlänge 1 mm eingesetzt. Alle drei Strömungsverteiler haben eine Breite von 12 mm und sind in Abbildung 4.21 dargestellt.



Abbildung 4.20: Zelldesign SZ315F

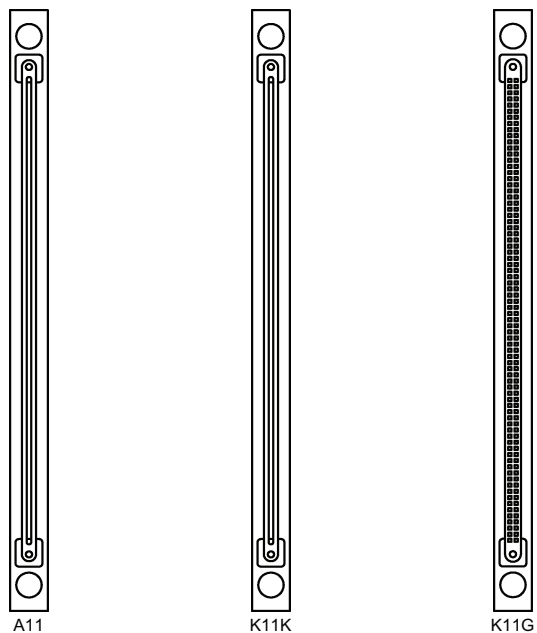


Abbildung 4.21: Strömungsverteiler für das Zelldesign IZ11S;  
links: Anoden-Strömungsverteiler, Mitte und rechts: Kathoden-Strömungsverteiler



Die zugehörige Platine besitzt insgesamt 54 gleich große Segmente in zwei vertikalen Reihen und 9 Temperatursensoren auf der Rückseite. Da bei der Neutronenradiographie nur ein Teilbereich der Zelle untersucht wird, wird eine 2 mm starke Plexiglasplatte mit einer Lochcodierung an einer der Endplatten befestigt. Im Neutronenradiogramm markieren die Lochreihen die Lage der Segmente und damit die Position innerhalb der Zelle. Markierungsplatte und Platine sind in Abbildung 4.22 dargestellt.

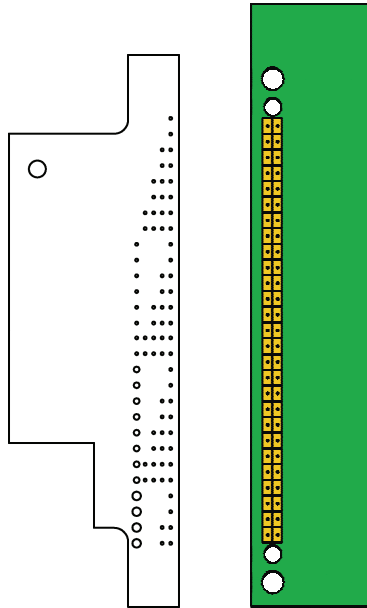


Abbildung 4.22: Lochcodierte Markierungsplatte und Platine für das Zelldesign IZ11S

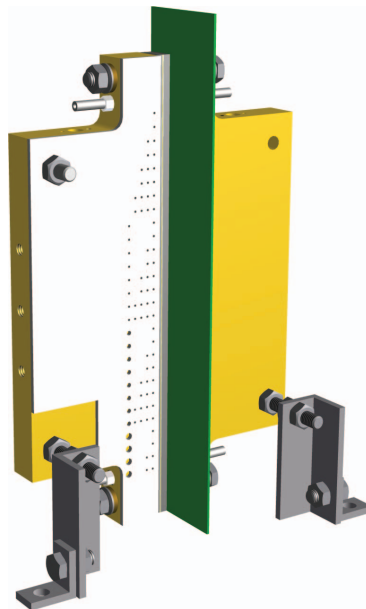


Abbildung 4.23: Zelldesign IZ11S mit Markierungsplatte und Befestigungshalterungen

Die Endplatten mit einer Dicke von 15 mm sind zwischen den Versorgungsanschlüssen 60 mm breit ausgeführt. Damit wird einerseits die Biegesteifigkeit erhöht und andererseits Raum zur Aufnahme von Heizpatronen und Thermoelementen geschaffen. In jede Endplatte wird eine Heizpatrone vertikal eingesetzt. Die beiden Verspannungsschrauben mit der Gewindegröße M6 werden mit 6 Nm Drehmoment angezogen. Abbildung 4.23 zeigt die montierte Zelle mit Markierungsplatte und Halterungen zur Befestigung an einer Grundplatte. Die Befestigungswinkel und die Überstände der Platine sind so angeordnet, dass eine Seite der Zelle nah an den Szintillator herangebracht werden kann.

## 4.2 Präparation

Für die verschiedenen Messzellen werden dem jeweiligen Zelldesign entsprechende MEAs benötigt. Zudem werden die Oberflächeneigenschaften einiger Strömungsverteilerkanäle gezielt verändert. Die Herstellung der MEAs und die Oberflächenbehandlung der Strömungsverteilerkanäle werden im Folgenden beschrieben.

### 4.2.1 Herstellung von Membran-Elektroden-Einheiten

Als Substrat für die Anoden und Kathoden wird überwiegend das Kohlenstoffgewebe AvCarb 1071 HCB der Firma Ballard Material Products verwendet, das in einem ersten Schritt mit der PTFE-Dispersion TF 5032 der Firma Dyneon getränkt und anschließend getrocknet und bei 350 °C gesintert wird. Die Verarbeitung findet anfänglich in der Beschichtungsanlage Deskcoater und später in der Nachfolgeranlage Linecoater des IEF-3 statt. Einzelheiten zu den beiden Beschichtungsanlagen werden in [62] genannt. Auf das Gewebe wird zunächst eine mikroporöse Schicht aus Kohlenstoffpartikeln und PTFE aufgebracht, wobei die Kohlenstoffpartikel und das PTFE aus den Produkten VULCAN XC72 der Firma Cabot und TF 5032 der Firma Dyneon stammen. In einem zweiten Beschichtungsvorgang folgt die Katalysatorschicht, bestehend aus Katalysatormaterial der Firma Johnson Matthey, PTFE und Nafion<sup>a</sup>. Ausgangsstoffe von PTFE und Nafion sind die PTFE-Dispersion TF 5032 der Firma Dyneon und die Nafion-Dispersion LQ-1115 der Firma Ion Power. Während das Katalysatormaterial der Kathode Kohlenstoff und Platin enthält, beinhaltet das Katalysatormaterial der Anode zusätzlich Ruthenium. Nach Trocknung der Katalysatorschicht wird diese mit der Nafion-Dispersion LQ-1115 der Firma Ion Power manuell übersprüht. Schließlich werden Anoden und Kathoden in die gewünschte Form gebracht und drei Minuten bei einer Temperatur von 130 °C und einem Druck von 500 N/cm<sup>2</sup> mit einer N115-Nafion-Membran der Firma DuPont zu fertigen MEAs verpresst.

Neben Kohlenstoffgewebe wird in einigen Fällen Kohlenstoffvlies der Firma Freudenberg FCCT als Substrat verwendet. Dabei wird zwischen den Materialien H2315 ohne und H2315 I6 mit Hydrophobierung unterschieden. Um den Einfluss von PTFE im Substrat neutronenradiographisch zu untersuchen, werden spezielle MEAs mit vertikal geteilter Anode beziehungsweise Kathode hergestellt. Dabei wird jeweils eine Elektrodenhälfte mit PTFE-Anteil im Substrat mit einer Elektrodenhälfte ohne PTFE-Anteil im Substrat kombiniert. Die Teilung selbst hat, wie Testmessungen zeigen, keinen Einfluss auf die Zelleistung. Außerhalb der neutronenradiographischen Messungen werden MEAs mit vollständigen Anoden beziehungsweise Kathoden ohne PTFE-Anteil im Substrat verwendet. Im Zu-

<sup>a</sup> Perfluoriertes Sulfonsäurepolymer der Firma DuPont

## 4 Experimentelles

sammenhang mit den Untersuchungen zum Einfluss von PTFE im Substrat wird neben maschinell beschichtetem auch handbeschichtetes Substrat eingesetzt. Sowohl der maschinelle als auch der manuelle Auftrag der mikroporösen Schichten und Katalysatorschichten erfolgt durch Rakeln. Weitere Informationen zu den verwendeten MEAs finden sich in Anhang 9.7.

Unbehandeltes, das heißt nicht hydrophobiertes Gewebe und Vlies sowie die aufgetragenen Kathodenkatalysatorschichten sind in Abbildung 4.24 als rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen gezeigt. Obwohl sich die Strukturen der gewebten und nicht gewebten Kohlenstofffasern unterscheiden, bildet die Katalysatorschicht in beiden Fällen eine ähnliche Schollenstruktur aus.

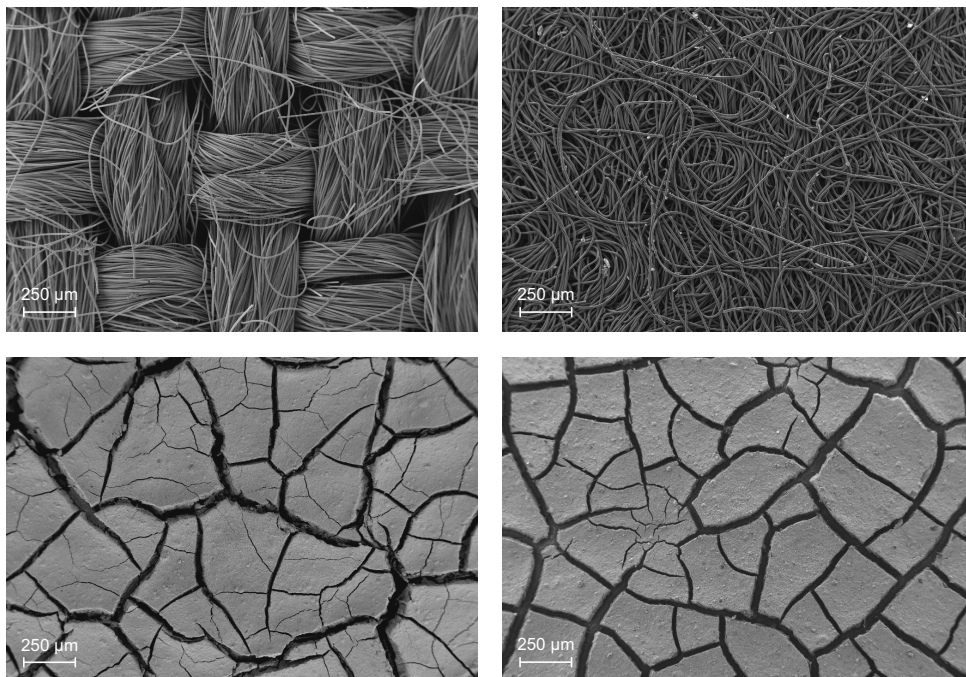


Abbildung 4.24: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Gewebe und Vlies<sup>a</sup>; oben links: Gewebe AvCarb 1071 HCB der Firma Ballard Material Products, oben rechts: Vlies H2315 der Firma Freudenberg FCCT, unten: zugehörige Kathodenkatalysatorschichten

### 4.2.2 Oberflächenbehandlung von Strömungsverteilerkanälen

Zur Untersuchung des Einflusses der Oberflächeneigenschaften auf den Wasseraustrag aus den Kathodenkanälen werden neben unbehandelten auch Strömungsverteiler mit hydrophoben und hydrophilen Kanaloberflächen benötigt. Spezielle Mittel erlauben, die Oberflächeneigenschaften gezielt zu verändern. Hydrophobe Kanäle werden mit dem Produkt Nano Holz & Stein Versiegelung der Firma Oberflächentechnik Preimeß hergestellt, indem Strömungsverteiler mehrfach mit dem flüssigen Mittel besprüht werden. Zwischen den Sprühvorgängen erfolgt eine Trocknung entweder bei Raumtemperatur oder beschleunigt in

<sup>a</sup> Aufgenommen von Dr. Helmut Echsler, IEF-3

einem Trockenschrank bei einer Temperatur zwischen 70 und 80 °C. Die einzelnen Tropfen des Sprühnebels hinterlassen kreisförmige Rückstände entsprechend der Tropfengröße, aber keine erkennbare Erhöhung der Oberfläche. Um die elektrische Leitfähigkeit nicht zu mindern, werden die Rückstände auf den Kanalstegen mit einem geeigneten Tuch entfernt. Hydrophile Kanäle werden mit dem Produkt nanostatic Autoglas Antibeschlag der Firma Bosch Laboratories erzeugt, dazu werden Strömungsverteiler in horizontaler Lage besprüht. Nach einer kurzen Einwirkzeit wird die überschüssige Flüssigkeit abtropfen gelassen. Die Trocknung erfolgt zügig bei Raumtemperatur und ohne erkennbare Rückstände. Auch mit KLINGERflon-Spray der Firma Klinger werden hydrophile Oberflächen hergestellt. Das Mittel wird in mehreren dünnen Schichten mit kurzen Zwischentrocknungen aufgetragen. Es entsteht eine matte weißliche Schicht, die zunächst eher hydrophobe Eigenschaften zeigt. Erst nach langer vollständiger Trocknung bei Raumtemperatur oder nach einigen Stunden bei 70 bis 80 °C im Trockenschrank wird die Oberfläche hydrophil und saugfähig. Im benetzten Zustand erscheint die Schicht dunkler als im trockenen, so lässt sich erkennen, dass sich Wasser innerhalb der Schicht mit geringer Geschwindigkeit in alle Richtungen, auch entgegen der Schwerkraft nach oben, bewegt. Im Gegensatz zu den anderen Mitteln bildet KLINGERflon-Spray eine leicht erhabene Schicht, wobei der Kanalquerschnitt nicht maßgeblich gemindert wird. Auf den Stegen wird die Beschichtung entfernt. Die Wirkung aller verwendeten Mittel hält über die Dauer der Messungen im Zellbetrieb an. Informationen über die Langzeitstabilität und mögliche negative Auswirkungen im dauerhaften Einsatz in Brennstoffzellen sind nicht bekannt.

Im Folgenden werden unbehandelte Oberflächen mit OU, mit Nano Holz & Stein Versiegelung behandelte mit OHS, mit nanostatic Autoglas Antibeschlag behandelte mit OAB und mit KLINGERflon-Spray behandelte mit OKF bezeichnet. Abbildung 4.25 zeigt die verschiedenen Oberflächen unter dem Rasterelektronenmikroskop. Als Grundmaterial dienen Graphitplatten aus BBP 4 mit geschliffener Oberfläche. Während die mit Nano Holz & Stein Versiegelung und nanostatic Autoglas Antibeschlag behandelten Graphitplatten ihre geschliffene Oberflächenstruktur beibehalten, erscheint die mit KLINGERflon-Spray behandelte Oberfläche stark zerklüftet.

Um einen Eindruck von der erzielten Wirkung zu gewinnen, werden am Institut für Solare Brennstoffe und Energiespeichermaterialien des Helmholtz-Zentrums Berlin Kontaktwinkelmessungen durchgeführt. Dies geschieht mit Hilfe des videogestützten optischen Kontaktwinkelmessgeräts OCA 15 plus in Verbindung mit der Auswertungssoftware SCA 20 der Firma DataPhysics Instruments. Mit einer Dosiernadel wird ein Tropfen auf der horizontal positionierten Probe abgesetzt, wonach er sich im Kräftegleichgewicht befindet. Das Tropfenvolumen beträgt 0,5 µL, was einem Tropfendurchmesser von 0,98 mm entspricht. Mit der Young-Laplace-Methode wird der Kontaktwinkel zwischen Tropfen und Oberfläche ausgehend von der Tropfenkontur numerisch bestimmt. Zur statistischen Auswertung werden an jeder Probe zehn Kontaktwinkel gemessen. Untersucht werden Proben aus BBP 4 und imprägniertem Sigraflex. In Abbildung 4.26 werden beispielhaft Tropfen auf Proben aus BBP 4 gezeigt. Tabelle 4.1 stellt die Ergebnisse der Kontaktwinkelmessungen zusammen. Angegeben sind die Durchschnittswerte und die zugehörigen Standardabweichungen.

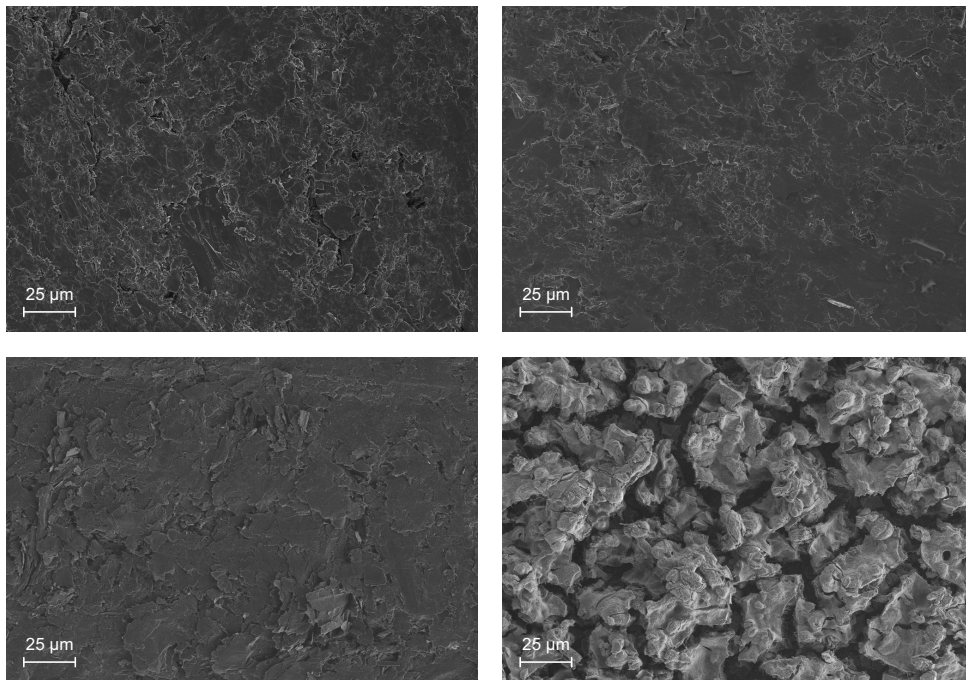


Abbildung 4.25: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen verschiedener Oberflächen<sup>a</sup>;  
oben links: unbehandelt, oben rechts: behandelt mit Nano Holz & Stein Versiegelung,  
unten links: behandelt mit nanostatic Autoglas Antibeschlag, unten rechts: behandelt mit KLINGERflon-Spray

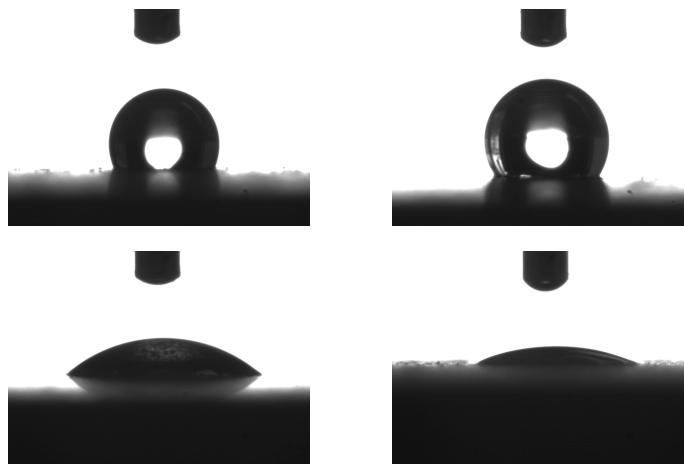


Abbildung 4.26: Kontaktwinkelmessungen an Graphitproben aus BBP 4<sup>b</sup>;  
oben links: unbehandelt, oben rechts: behandelt mit Nano Holz & Stein Versiegelung,  
unten links: behandelt mit nanostatic Autoglas Antibeschlag, unten rechts: behandelt mit KLINGERflon-Spray

<sup>a</sup> Aufgenommen von Dr. Helmut Echsler, IEF-3

<sup>b</sup> Ausgeführt von Dr. Gerald Zehl, Institut für Solare Brennstoffe und Energiespeichermaterialien, Helmholtz-Zentrum Berlin

Tabelle 4.1: Kontaktwinkel an Proben aus BBP 4 und Sigraflex; OU: unbehandelte Oberfläche, OHS: Oberfläche behandelt mit Nano Holz & Stein Versiegelung, OAB: Oberfläche behandelt mit nanostatic Autoglas Antibeschlag, OKF: Oberfläche behandelt mit KLINGERflon-Spray

Material	OU	OHS	OAB	OKF
BBP 4	115,9±2,3	126,8±2,0	41,2±4,1	26,2±2,7
Sigraflex	95,2±2,7	114,6±7,3	35,9±3,0	27,5±3,9

Die Werte gelten jeweils eine Sekunde nach dem Absetzen der Tropfen. Bei den Oberflächen OU, OHS und OAB ist im Anschluss daran lediglich eine Verkleinerung durch Verdunstung zu beobachten. Bei der Oberfläche OKF hingegen werden die Tropfen durchschnittlich innerhalb von 12 s komplett von der Beschichtung aufgesogen. Mit Ausnahme der Oberfläche OKF sind die Kontaktwinkel an den Proben aus BBP 4 etwas größer als die an den Proben aus imprägniertem Sigraflex, die hydrophobierende und hydrophilierende Wirkung der verwendeten Mittel wird aber an beiden Materialien deutlich.

Die Kanäle von Strömungsverteilern aus BBP 4 werden gefräst, aber nicht geschliffen. Zudem ist das Material anisotrop, so dass die Seitenwände der Kanäle andere Oberflächeneigenschaften zeigen können als die Kanalrückwände. Die Kanalrückwände der Strömungsverteiler aus imprägniertem Sigraflex entsprechen zwar den untersuchten Proben, die Seitenwände hingegen bestehen aus bindemittelfreiem und ebenfalls anisotropem Sigraflex. Aus diesen Gründen sind die Ergebnisse auf die Kontaktwinkel von Tropfen in Strömungsverteilerkanälen nur bedingt übertragbar. Gleichwohl ist davon auszugehen, dass die eingesetzten Mittel auch in Strömungsverteilerkanälen hydrophobe und hydrophile Oberflächeneigenschaften bewirken.

### 4.3 Ortsaufgelöste Stromdichtemessung

In enger Kooperation mit dem IEF-3 werden am Institut für Stromrichtertechnik und Elektrische Antriebe (ISEA) der RWTH Aachen<sup>a</sup> zwei Messgeräte zur ortsaufgelösten Stromdichtemessung und Impedanzspektroskopie an Brennstoffzellen entwickelt, wobei im Rahmen dieser Arbeit ausschließlich die ortsaufgelöste Stromdichtemessung Anwendung findet. Neben der Entwicklung der Messgeräte umfassen die Arbeiten des ISEA auch die der messtechnischen Erweiterungen, der zugehörigen Software sowie der Platinen.

#### 4.3.1 Messgeräte

Das erste Messgerät besteht aus dem sogenannten EISmeter<sup>b</sup> und dem zugehörigen Multiplexer EISplex. Das EISmeter besitzt eine Stromquelle, mit der die Belastung einer Messzelle galvanostatisch vorgegeben wird, und Messkanäle, mit denen neben der Zellspannung die Ströme von 7 Platinensegmenten gleichzeitig gemessen werden können. Da dies für Platinen mit mehr als 7 Segmenten nicht ausreicht, ist ein Multiplexer notwendig, der das EISmeter im Wechsel mit verschiedenen Platinensegmenten verbindet. Das EISplex ist ein 14-kanaliger 4-fach-Multiplexer, der im Sekundentakt schaltet. Insgesamt können auf diese

<sup>a</sup> Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen

<sup>b</sup> EIS: Electrochemical Impedance Spectroscopy (Elektrochemische Impedanzspektroskopie)

Weise maximal 28 Platinensegmente erfasst werden, wobei die Daten von jeweils 7 Segmenten zeitversetzt anfallen. Das Messprinzip basiert auf kompensierten Messwiderständen mit Bildung einer Äquipotentialfläche, wie in [7] beschrieben (siehe auch Abbildung 3.4 in Unterkapitel 3.3). Im Folgenden wird unter der Bezeichnung EISmeter das komplette Messgerät inklusive Multiplexer verstanden. Mit einer maximalen Stromstärke von 1 A pro Segment und der Begrenzung auf 28 Segmente ist es für Messungen mit Zellen der Designs QZ18F und QZ18DMF geeignet. Weiterführende Informationen zum EISmeter finden sich in [136].

Während das EISmeter von Beginn an zur Verfügung steht, startet die Entwicklung des zweiten Messgeräts, des EIScells, parallel zu den ersten Messungen. Das EIScell besitzt 108 Messkanäle, mit denen die Ströme und Spannungen von 54 Platinensegmenten gleichzeitig gemessen werden können. Ein Multiplexer ist dazu nicht erforderlich. Anders als beim EISmeter erfolgt die Nachbildung der Äquipotentialfläche nicht analog, sondern digital. Auch die Gesamtstromstärke wird digital geregelt. Die maximale Segmentstromstärke von 2,5 A erlaubt Messungen mit allen verwendeten Zelldesigns. Weiterführende Informationen zum EIScell finden sich in [137].

### 4.3.2 Erweiterungen

Zur Erfassung der Temperaturverteilung werden digitale Sensoren des Typs DS18B20U eingesetzt [138]. Die Sensoren auf der Rückseite einer Platine sind mit einem Bussystem verbunden, wobei jeder Sensor über einen einmalig vorhandenen Code eindeutig identifiziert werden kann. Mit einer Schrittgröße von 0,0625 °C können Temperaturen zwischen -55 und +125 °C gemessen werden. Der Messfehler beträgt im relevanten Temperaturbereich maximal  $\pm 0,5$  °C.

Die Druckdifferenz zwischen Kathodenein- und -austritt wird mit einem analogen Drucksensor des Typs MPX5010DP gemessen [139]. Im Druckbereich zwischen 0 und 100 mbar liegt die Schrittgröße bei 0,1085 mbar. Der Messfehler beträgt maximal  $\pm 5$  mbar.

### 4.3.3 Versuchsanordnung

Die Messzelle wird an einer Grundplatte befestigt, ohne dass die Endplatten mit der Grundplatte in Kontakt kommen. Die Platine wird mit dem Messgerät und dieses mit einem Messrechner verbunden. Auch die Temperatursensoren und der Drucksensor werden über Datenleitungen an den Rechner angeschlossen. Ein Regler überwacht mit einem Thermoelement die Temperatur der Messzelle und hält sie mit Heizpatronen auf einer Temperatur von 70 °C. Bei den Zelldesigns SZ315F und IZ11S werden zwei separate Regler eingesetzt, um Abweichungen in der Temperatur beider Endplatten zu vermeiden. Die Anode wird über eine Peristaltikpumpe mit einer 1,0-molaren Methanollösung versorgt. Zur Versorgung der Kathode wird Druckluft in Verbindung mit Massenflussreglern eingesetzt. Maximal zwei Pumpen und Massenflussregler mit verschiedenen Durchflussbereichen können gleichzeitig automatisiert mit dem Messrechner angesteuert werden. Vor dem Eintritt in die Zelle wird die Methanollösung vorgeheizt, beim Zelldesign SZ315F auf 70 °C und bei allen anderen Zelldesigns auf 90 °C. Die dabei austretenden gelösten Gase werden mit Gasabscheidern abgetrennt. Je nach Durchfluss kühlt die Lösung in der Zuleitung vor dem Eintritt in die Anodenkanäle auf etwa 56 °C bis nahe Raumtemperatur ab.

#### 4.3.4 Datenerfassung und Auswertung

Die Messgeräte sowie die Pumpen und Massenflussregler werden mit Hilfe von LabVIEW-Programmen<sup>a</sup> gesteuert, mit denen Abfolgen verschiedener Strombelastungen und zugehöriger Durchflüsse vorgegeben werden können. Gleichzeitig werden die gemessenen Segmentströme, die Gesamtstromstärke und die Zellspannung aufgezeichnet. Die Messdaten des EISmeters werden als Textdateien abgelegt. Die Daten des EIScells werden dagegen binär gespeichert und müssen vor einer Weiterverarbeitung mit einem LabVIEW-Konverterprogramm in Textdateien konvertiert werden. Die Messdaten der Temperatursensoren und des Drucksensors werden mit separaten LabVIEW-Programmen als Textdateien gespeichert. Alle Daten können in Microsoft-Excel-Tabellen zusammengeführt und anhand der mitgespeicherten Uhrzeiten der Datenpunkte korreliert werden. Datenpunkte der Segmentströme liegen alle 12 s vor, Temperaturdaten alle 2,5 s und Druckwerte alle 0,5 s. Die Zusammenführung und Auswertung der Messdaten geschieht weitestgehend automatisiert mit in VBA<sup>b</sup> programmierten Makros. Auch Stromdichte- und Temperaturverteilungen können mit Hilfe von Makros graphisch dargestellt werden.

Um das Betriebsverhalten einer Messzelle numerisch zu charakterisieren, können die zeitlichen Schwankungen der Zelleistung beziehungsweise der mittleren Zelleistungsdichte und der kathodenseitigen Druckdifferenz betrachtet werden. Ein geeignetes Mittel dazu ist die aus der Finanzmathematik bekannte Volatilität, die als Standardabweichung der Veränderungen eines Parameters definiert ist. Angewandt auf die über die Elektrodenfläche gemittelte Leistungsdichte  $P$  berechnet sich die Standardabweichung der Veränderungen zu

$$S_{\Delta P} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \cdot \sum_{i=1}^n (\Delta P_i - \overline{\Delta P})^2} \quad (4.1)$$

mit den Veränderungen

$$\Delta P_i = P_i - P_{i-1} \quad (4.2)$$

und dem Mittelwert der Veränderungen

$$\overline{\Delta P} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n \Delta P_i. \quad (4.3)$$

Dabei ist  $n$  die Anzahl aller Veränderungen der Leistungsdichte. Entsprechend gilt für die Standardabweichung der Veränderungen bezüglich der Druckdifferenz  $\Delta p$

$$S_{\Delta(\Delta p)} = \sqrt{\frac{1}{n-1} \sum_{i=1}^n (\Delta(\Delta p)_i - \overline{\Delta(\Delta p)})^2} \quad (4.4)$$

mit

$$\Delta(\Delta p)_i = (\Delta p)_i - (\Delta p)_{i-1} \quad (4.5)$$

<sup>a</sup> LabVIEW: Programmiersystem der Firma National Instruments

<sup>b</sup> VBA: Programmiersprache Visual Basic for Applications



und

$$\overline{\Delta(\Delta p)} = \frac{1}{n} \cdot \sum_{i=1}^n \Delta(\Delta p)_i. \quad (4.6)$$

Dabei ist  $n$  die Anzahl aller Veränderungen der Druckdifferenz. Wichtig für die Berechnung der Volatilitäten sind äquidistante Zeitabstände zwischen den Datenpunkten, die die Vergleichbarkeit zwischen verschiedenen Messungen garantieren. Da die Segmentströme und die Druckdifferenz mit verschiedenen Zeitintervallen zur Verfügung stehen, sind die Volatilitäten der Leistungsdichte und der Druckdifferenz nicht direkt miteinander vergleichbar. Des Weiteren ist eine sinnvolle Berechnung der Volatilität der Zelleistung nur bei exakt galvanostatischen Messungen, das heißt bei konstanter Gesamtstromstärke, möglich. Die digitale Regelung des EIScells führt zu leichten Schwankungen der Gesamtstromstärke, die mit Schwankungen der Zelleistung einhergehen. Da die Volatilität der Zelleistung sowohl die Schwankungen aufgrund des Zellbetriebs als auch die infolge der aufgeprägten Stromstärke umfasst, wird in diesem Fall auf die Berechnung verzichtet. Bei Messungen mit dem EISmeter hingegen ist die Bedingung einer konstanten Gesamtstromstärke erfüllt.

Zur Verdeutlichung der Aussagekraft der Volatilität sind in Abbildung 4.27 drei fiktive Datenreihen in einem Diagramm dargestellt, deren Datenpunkte mit Linien verbunden sind.

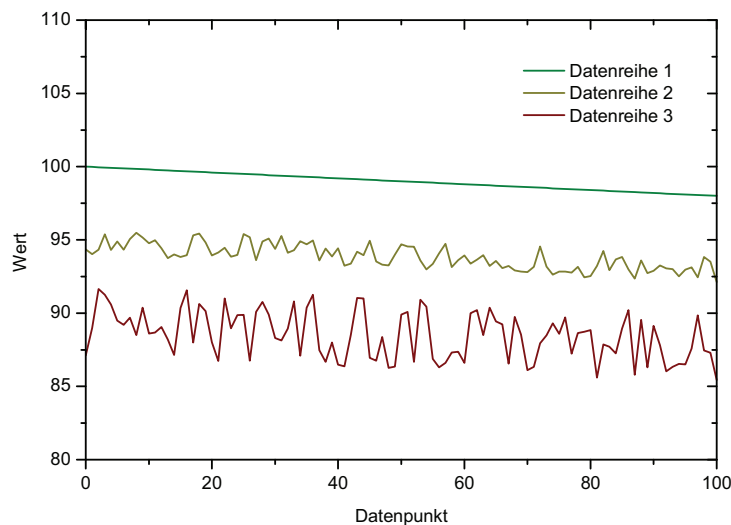


Abbildung 4.27: Volatilität verschiedener Datenreihen

Die Werte aller drei Datenreihen fallen mit einer leicht negativen Steigung linear ab, wobei den Datenreihen 2 und 3 unterschiedlich große Schwankungen überlagert sind. Da lineare Steigungen keinen Einfluss auf den Wert der Volatilität haben, ergibt sich für die Volatilität der Datenreihe 1 ein Wert von 0. Mit zunehmenden Abweichungen vom linearen Verlauf steigt die Volatilität an. Die Volatilität der Datenreihe 2 beträgt 0,7 und die der Datenreihe 3 beträgt 2.

#### 4.4 Neutronenradiographie

Die neutronenradiographischen Messungen finden an der Versuchsanlage CONRAD des Helmholtz-Zentrums Berlin statt, die in Unterkapitel 3.1.3 beschrieben wird.

##### 4.4.1 Versuchsanordnung

Die Anordnung der Messzellen entspricht Position 2, in einer Entfernung von etwa fünf Metern vom Ausgang des Neutronenleiters (siehe Abbildung 3.2). Um dynamische Aufnahmen bei moderaten Belichtungszeiten zu ermöglichen, wird mit einer Blendenöffnung von 30 mm gearbeitet. Die Umwandlung der Strahlung in Licht erfolgt mit Gadox- und Lithiumfluorid-Szintillatoren. Zur Aufzeichnung der Radiogramme wird eine Kamera des Typs DW436N der Firma Andor Technology mit  $2048 \times 2048$  Bildpunkten verwendet. Eine Ausnahme bilden Radiogramme der Messzellen mit der Kathodenstruktur K11K, die mit einer Kamera des Typs Peregrine 486 der Firma Fairchild Imaging mit  $4096 \times 4096$  Bildpunkten aufgenommen werden. Zur Reduktion des thermischen Rauschens werden die Bildsensoren der Kameras auf eine Temperatur von  $-50\text{ }^{\circ}\text{C}$  gekühlt.

Die Elektrodenfläche von Zellen mit dem Design SZ315F kann mit dem gewöhnlichen Aufbau nicht komplett ausgeleuchtet werden. Zwar ist es möglich, die Zellfläche sequenziell durch Bewegungen der Messzelle im Strahlengang zu erfassen, dies geht jedoch mit erhöhtem Zeit- und Auswertungsaufwand einher. Eine simultane Untersuchung der Gesamtfläche ist nur durch eine Aufweitung der Neutronenstrahlung erreichbar. Mit einem speziellen Instrument statt einer Blende zwischen dem Ausgang des Neutronenleiters und der Messzelle kann die Strahlung in horizontaler und vertikaler Richtung gedehnt werden. Es handelt sich dabei um einen separaten elliptisch geformten Neutronenleiter, der die Neutronenstrahlung durch Reflexion fokussiert. Hinter dem Brennpunkt divergiert die Strahlung. Eine detaillierte Beschreibung findet sich in [140].

Bezüglich der Anordnung des Szintillators werden zwei Möglichkeiten genutzt. Entweder wird ein speziell angepasster Szintillator unmittelbar an der Messzelle befestigt oder ein Szintillator geeigneter Größe wird an der Kamerabox angebracht. Im erstgenannten Fall wird eine hohe optische Auflösung begünstigt. Die Quantifizierung von Flüssigkeit wird aber erschwert, weil keine Aufnahmen der ungeschwächten Neutronenstrahlung möglich sind. Auch muss die Kamera vor einfallendem Licht aus der Messkammer geschützt werden, das nicht vom Szintillator stammt. Dazu ist es hilfreich, Leuchtdioden von Messgeräten abzudunkeln und die Messzelle beispielsweise mit Alufolie möglichst lichtdicht mit der Kamerabox zu verbinden. Die Beleuchtung in der Kammer muss während der Messungen abgestellt werden. Wird der Szintillator an der Kamerabox befestigt, ist zwar der Abstand zwischen Messzelle und Szintillator größer, die Zelle kann aber aus dem Strahl bewegt werden, so dass Aufnahmen des ungeschwächten Strahlprofils aufgenommen werden können. Zudem genügt es, den Szintillator lichtundurchlässig mit der Kamerabox zu verbinden. Auf diese Weise kann die Beleuchtung in der Messkammer auch während der Messungen eingeschaltet werden, beispielsweise um über Webcams den Versuchsaufbau und Behälterfüllstände zu überwachen.

Die Neutronenstrahlung wird mit einer Verschlussblende gesteuert. Bei geöffneter Blende gelangt Strahlung in die Messkammer und diese darf nicht betreten werden. Auch nach Ab-

schalten der Neutronenstrahlung muss die Kammer zunächst geschlossen bleiben, bis die Strahlung durch Aktivierung auf einen zulässigen Wert zurückgeht. Um dennoch die Betriebsbedingungen flexibel vorgeben zu können, muss eine Kommunikation zwischen den Komponenten innerhalb und außerhalb der Messkammer gewährleistet sein. Die gesamte Ausrüstung zur Messung der Stromdichteverteilung inklusive des zugehörigen Messrechners wird in der Kammer untergebracht. Lediglich der Monitor, die Maus und die Tastatur werden mit verlängerten Kabeln von außen angebunden. Die Kamera ist mit einem separaten Rechner außerhalb der Messkammer verbunden, mit dem die Aufnahmen gesteuert und die Radiogramme aufgezeichnet werden. Die Messzelle wird samt der Grundplatte auf einem Messtisch befestigt, mit dem die Zelle translatorisch und rotatorisch ausgerichtet und bewegt werden kann. Auch der Messtisch kann von außerhalb angesteuert werden.

Da sich das Strahlprofil mit der Zeit ändern kann, ist es zur Quantifizierung von Flüssigkeit sinnvoll, die Messzelle in regelmäßigen Abständen aus dem Strahlengang zu bewegen, um Aufnahmen der ungeschwächten Strahlung aufzuzeichnen. Dies geschieht entweder manuell oder automatisiert über ein Triggersignal des Messrechners. Die Zeitpunkte der Bewegungen können so exakt mit dem Messprogramm abgestimmt werden. Alle Messzellen werden mit einer Belichtungszeit von 10 s untersucht. Die optische Auflösung beträgt bei Zellen des Designs SZ315F etwa 250  $\mu\text{m}$ , bei den übrigen Zellen etwa 60 bis 100  $\mu\text{m}$ .

### 4.4.2 Auswertung von Radiogrammen

Abbildung 4.28 zeigt ein unbearbeitetes Radiogramm einer Messzelle mit den Strömungsverteilergeometrien A18K und K18K1515 im trockenen Zustand.

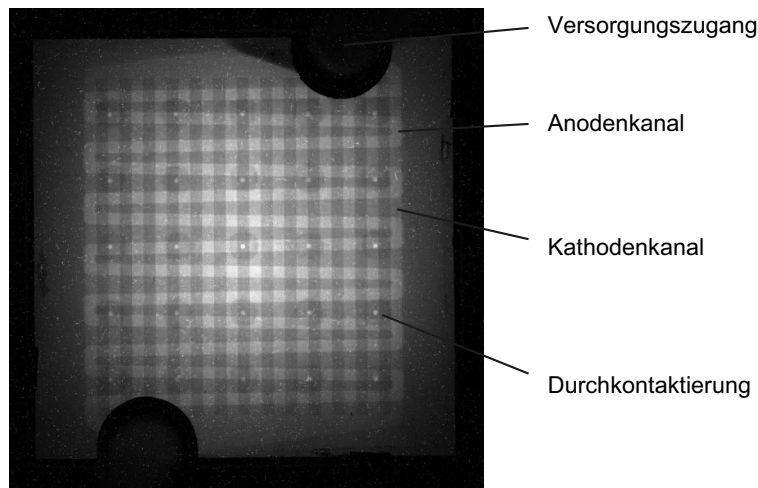


Abbildung 4.28: Unbearbeitetes Neutronenradiogramm

In diesem Fall ist der Szintillator direkt an der Messzelle befestigt, wobei Aussparungen für die Versorgungsleitungen vorgesehen sind. Im Bereich der Aussparungen und abseits der Szintillatorfläche kann keine Neutronenstrahlung detektiert werden. Der mäandrierende Anodenkanal und die geraden Kathodenkanäle sind deutlich erkennbar. Die Durchkontaktierungen der Platinensegmente zeichnen sich als helle Punkte ab. Um sie herum er-

scheint das Radiogramm aufgrund des Wärmeleitklebers unter den Temperatursensoren dunkler.

Die Qualität der Neutronenradiogramme wird durch verschiedene Einflüsse beeinträchtigt. Zum einen ist das Profil der Strahlung inhomogen. Die Intensität fällt von der Mitte aus nach außen ab. Zum anderen führt auf den Kamerasensor treffende Gammastrahlung zu hellen Sprenkeln, die mit der Belichtungszeit zunehmen. Weitere Störungen entstehen durch Bildrauschen und Beschädigungen des Szintillators. In Abbildung 4.28 sind Beschädigungen am linken und rechten Rand der Szintillatorfläche zu sehen. Mit computergestützter Bildbearbeitung ist es möglich, die Aussagekraft der Radiogramme zu erhöhen. Beispielsweise das frei verfügbare Bildbearbeitungsprogramm ImageJ verfügt über geeignete Werkzeuge.

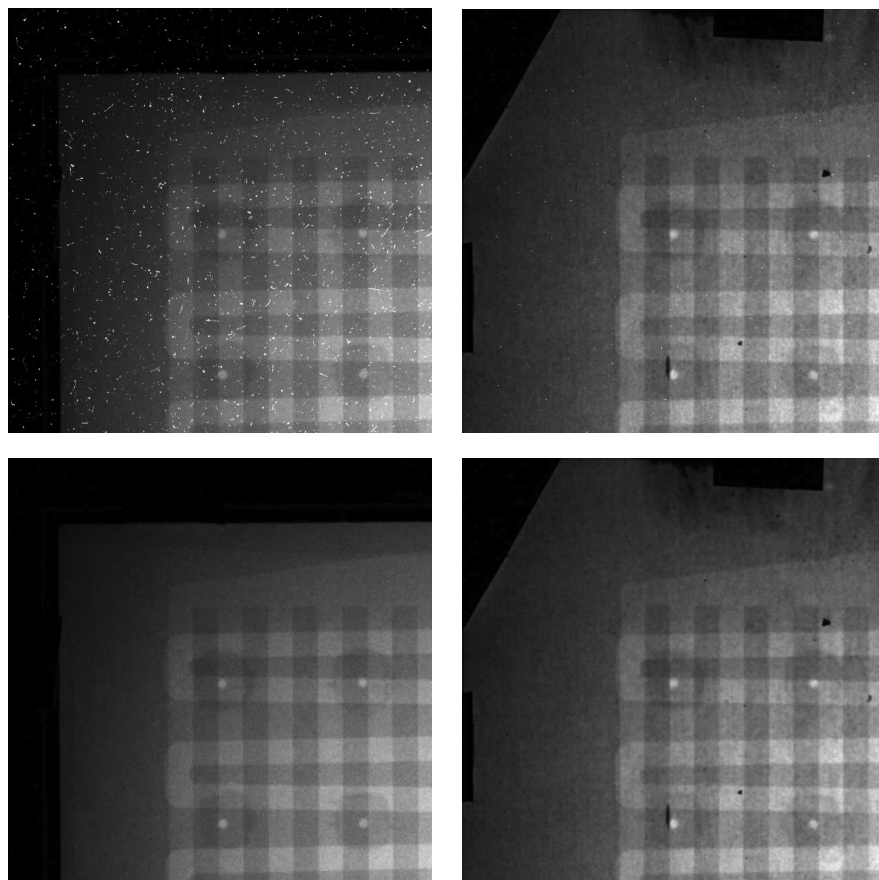


Abbildung 4.29: Filterung zur Reduktion der Störungen durch Gammastrahlung;  
links: Ausschnitt eines mit einem 20-µm-Gadox-Szintillator aufgenommenen Radiogramms,  
rechts: Ausschnitt eines mit einem 50-µm-Lithiumfluorid-Szintillator aufgenommenen Radiogramms,  
oben: unbearbeitet, unten: zweidimensional gefiltert

Störungen durch Gammastrahlung können mit Filtern reduziert werden, dabei wird zwischen zwei- und dreidimensionalen Filtern unterschieden. Zweidimensionale Filter korrigieren die Störungen innerhalb eines Radiogramms mit den Werten der benachbarten Bildpunkte. Die örtliche Auflösung wird zwar im Bereich der Korrekturen reduziert, dynamische Ver-

änderungen innerhalb einer Bildsequenz bleiben aber erhalten. Bei dreidimensionalen Filtern sind mehrere Radiogramme desselben Zustands erforderlich. Ein fehlerhafter Bildpunkt wird mit Hilfe von Bildpunkten anderer Radiogramme korrigiert, die sich an der gleichen Bildposition befinden. Eine Bildsequenz verschmilzt dabei zu einem Radiogramm. Dreidimensionale Filter eignen sich darüber hinaus, um das Bildrauschen zu reduzieren. Radiogramme ohne dynamische Effekte, wie beispielsweise Aufnahmen einer trockenen Messzelle, können mit ihrer Hilfe verbessert werden. In Abbildung 4.29 ist die Anwendung eines zweidimensionalen Filters dargestellt. Eine trockene Zelle wird einmal mit einem 20 µm dicken Gadox-Szintillator (links) und einmal mit einem 50 µm dicken Lithiumfluorid-Szintillator (rechts) aufgenommen. Die Belichtungszeit beträgt in beiden Fällen zehn Sekunden. Aufgrund der geringeren Lichtausbeute des Gadox-Szintillators zeichnen sich die Störungen hier deutlich ab, während sie sich vom helleren Licht des Lithiumfluorid-Szintillators weniger stark absetzen (oben). Ein Filter, der helle Störungen eliminiert, verbessert die Qualität beider Radiogramme (unten). Im Fall des Gadox-Szintillators müssen aber Bildpunkte in einem größeren Radius um die Störungen zur Korrektur herangezogen werden und die Anzahl der notwendigen Eingriffe ist erhöht. Beschädigungen des Szintillatormaterials zeichnen sich weiterhin dunkel ab.

Um die Flüssigkeitsmenge in den Strömungsverteilerkanälen quantifizieren zu können, müssen Radiogramme normiert werden. Die Normierung bezüglich des Strahlprofils wird im Folgenden als Strahlnormierung bezeichnet. Von einem unbearbeiteten oder gefilterten Radiogramm, dem Rohbild, wird zunächst ein Dunkelbild subtrahiert. Ein Dunkelbild wird ohne Neutronenstrahlung aufgenommen, es spiegelt das Rauschen des Kamerasensors wider. Das Gleiche geschieht mit einem Radiogramm der ungeschwächten Strahlung, dem Weißbild. Die beiden resultierenden Bilder werden dividiert und es entsteht ein strahlnormiertes Radiogramm.

$$\frac{\text{Rohbild} - \text{Dunkelbild}}{\text{Weißbild} - \text{Dunkelbild}} = \text{strahlnormiertes Radiogramm} \quad (4.7)$$

In Abbildung 4.30 sind exemplarisch die zugehörigen Radiogramme der Strahlnormierung einer trockenen Messzelle dargestellt. Im strahlnormierten Radiogramm ist das inhomogene Strahlprofil korrigiert.

Änderungen der Flüssigkeitsdicke können mit Hilfe des Lambert-Beer'schen Gesetzes (siehe Gleichung 3.1) aus der Division zweier Radiogramme ermittelt werden. Dabei ist es zweckmäßig, ein Radiogramm mit definierter Flüssigkeitsmenge als Referenzbild zu verwenden. Im Folgenden werden die Division eines Radiogramms durch das Radiogramm einer trockenen Messzelle als Trockennormierung und die Division eines Radiogramms durch das Radiogramm einer Messzelle mit geflutetem Anoden-Strömungsverteiler als Nassnormierung bezeichnet. Abbildung 4.31 zeigt die zugehörigen Radiogramme der Trockennormierung einer Messzelle, deren Anodenkanal vollständig mit Methanollösung gefüllt ist. Die Ausgangsradiogramme sind strahlnormiert.

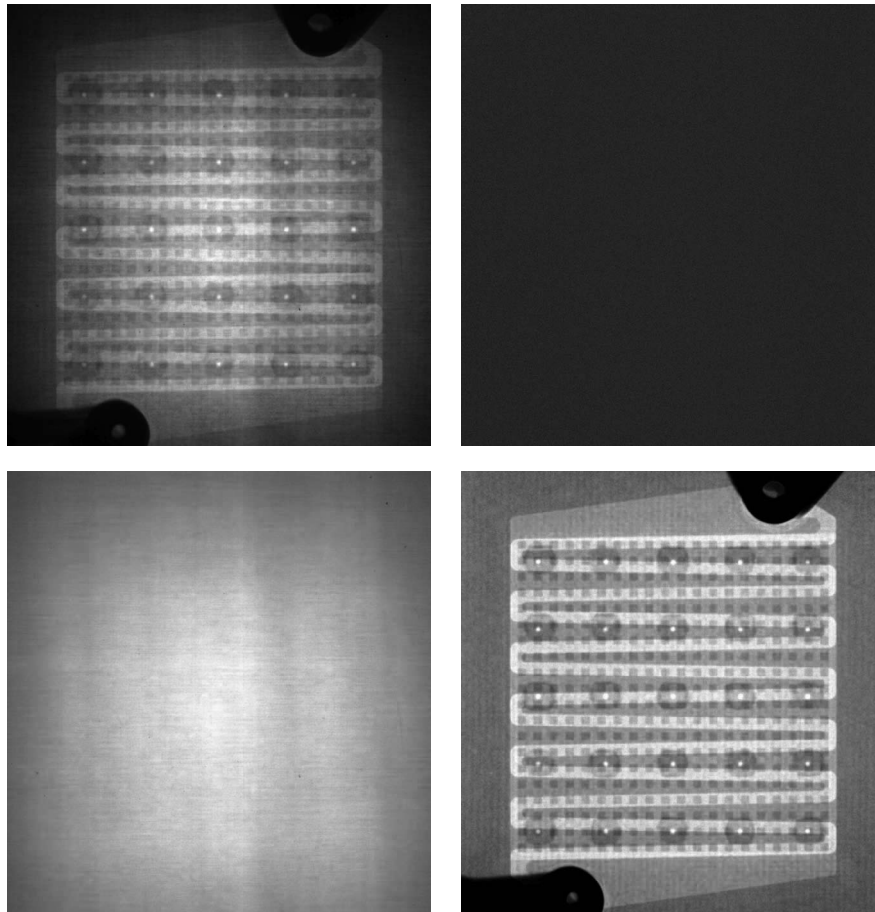


Abbildung 4.30: Strahlnormierung eines Neutronenradiogramms;  
oben links: Rohbild, oben rechts: Dunkelbild,  
unten links: Strahlprofil, unten rechts: strahlnormiertes Radiogramm

Bei der Division der Radiogramme werden die Helligkeitswerte der einzelnen Bildpunkte dividiert. Stimmen die Werte der Bildpunkte überein, ergibt sich im normierten Radiogramm der Helligkeitswert eins. Höhere und geringere Helligkeitswerte gegenüber dem Referenzbild führen entsprechend zu Werten größer beziehungsweise kleiner als eins. Im betrachteten Beispiel erscheinen Bildbereiche, in denen keine Änderung stattfindet, grau, die Helligkeitswerte schwanken um eins. Die vormals sichtbare Struktur des Kathoden-Strömungsverteilers und die Durchkontaktierungen beispielsweise treten im normierten Radiogramm nicht mehr hervor. Der Anodenkanal und die Versorgungszugänge zeichnen sich dagegen dunkel ab, da die Methanollösung die Neutronenstrahlung stärker schwächt als Luft. Die Helligkeitswerte liegen in diesem Bereich deutlich unterhalb von eins.

Liegen bei einer Messung keine Weißbilder vor, beispielsweise weil der Szintillator unmittelbar an der Messzelle befestigt ist, können Radiogramme auch ohne Strahlnormierung trocken- oder nassnormiert werden. Änderungen der Flüssigkeitsverteilung sind in diesem Fall aber nur dann akkurat quantifizierbar, wenn das Strahlprofil konstant bleibt.

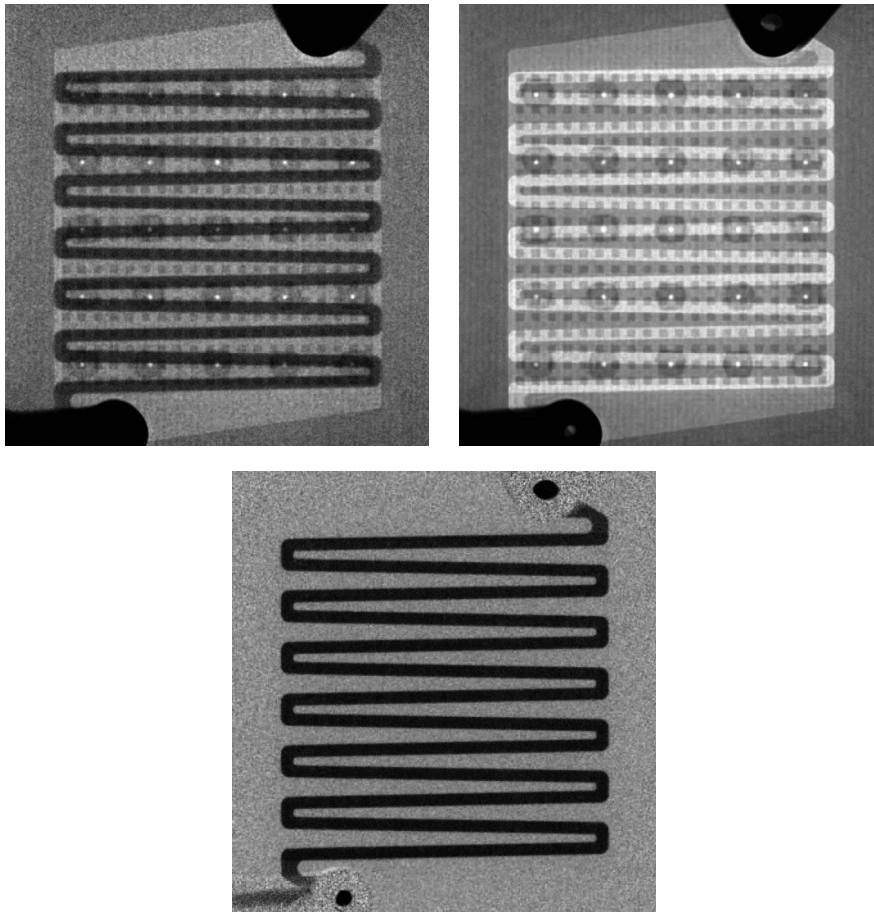


Abbildung 4.31: Trockennormierung eines Neutronenradiogramms;  
oben links: strahlnormiertes Radiogramm einer Messzelle mit geflutetem Anodenkanal,  
oben rechts: strahlnormiertes Radiogramm einer trockenen Messzelle,  
unten: trocken normiertes Radiogramm einer Messzelle mit geflutetem Anodenkanal

### 4.5 Synchrotronradiographie

Die synchrotronradiographischen Messungen werden an der Versuchsanlage BAMline des Elektronenspeicherrings BESSY II am Helmholtz-Zentrum Berlin durchgeführt, die in Unterkapitel 3.2.3 beschrieben wird.

#### 4.5.1 Versuchsanordnung

Die Versuchsanordnung ist der der neutronenradiographischen Messungen sehr ähnlich. In einer Messkammer wird die Messzelle auf einem steuerbaren Messtisch montiert. Das Messgerät und der Messrechner werden in der Kammer untergebracht, können aber ebenso wie der Messtisch von außerhalb angesteuert werden. Die Umwandlung der Strahlung in Licht erfolgt mit einem  $5\text{ }\mu\text{m}$  dicken Cadmium-Wolframat-Szintillator ( $\text{CdWO}_4$ ). Zur Aufzeichnung der Radiogramme wird eine Kamera des Typs pco.4000 der Firma PCO mit  $4008 \times 2672$  Bildpunkten verwendet, deren Bildsensor auf eine Temperatur von  $-11\text{ }^\circ\text{C}$  ge-

kühlt wird. Der Szintillator ist mit dem Kamerasystem fest verbunden, das möglichst nah an die Messzelle gebracht wird.

Die Messkammer darf nur betreten werden, wenn die Synchrotronstrahlung abgeschaltet ist. Anders als bei der Neutronenradiographie werden die Proben aber nicht von der Strahlung aktiviert, so dass keine Wartezeiten zwischen dem Abschalten der Strahlung und dem Betreten der Kammer erforderlich sind. Um die Wärmebelastung der optischen Elemente zu reduzieren, muss mindestens ein Filter aus Beryllium, Kupfer oder Aluminium verwendet werden. Zusätzlich wird mit einem Wolfram-Silicium-Doppel-Multilayer-Monochromator nur ein enger Wellenlängen- beziehungsweise Energiebereich aus dem Strahlungsspektrum selektiert. Die Energieauflösung  $\Delta E/E$  beträgt circa 1,5 %. Die verwendeten Filter und Energien werden auf die unterschiedlichen Materialdicken der Messzellen abgestimmt. Messzellen mit dem Design QZ18SRF werden mit einem 0,6 mm dicken Berylliumfilter und einer Photonenenergie von 13 keV untersucht. Bei Zellen des Designs EZ12SRS kommt ein 0,2 mm dicker Aluminiumfilter und eine Strahlungsenergie von 15 keV zum Einsatz.

Bei beiden Zelltypen werden die Radiogramme mit einem zeitlichen Abstand von 5 s gespeichert. Die optische Auflösung beträgt etwa 5  $\mu\text{m}$ . Zu Normierungszwecken werden regelmäßig Aufnahmen der ungeschwächten Strahlung aufgezeichnet.

### 4.5.2 Auswertung von Radiogrammen

Die bezüglich des Kontrasts bei der Detektion von Wasser ungünstigen Abschwächungseigenschaften der Synchrotronstrahlung machen eine graphische Bearbeitung der Radiogramme unerlässlich. Ohne geeignete Normierung ist ein vollständig mit Flüssigkeit gefüllter Strömungsverteilerkanal kaum von einem trockenen zu unterscheiden. Abbildung 4.32 zeigt das Radiogramm einer Messzelle mit dem Design EZ12SRS unter seitlicher Blickrichtung. In der Mitte befindet sich die MEA, links und rechts schließen sich die Strömungsverteilerkanäle an. Während der Anodenkanal vollständig mit Methanollösung gefüllt ist (links), ist der Kathodenkanal trocken (rechts).

Das Strahlprofil wird von Einflüssen des Monochromators geprägt, die sich in horizontalen Streifenstrukturen äußern. Da sich die Strukturen mit der Zeit verändern, müssen sie bei der Strahlnormierung von Radiogrammen berücksichtigt werden. Eine spezielle Software des Helmholtz-Zentrums Berlin ist in der Lage, das Erscheinungsbild der Streifen eines Radiogramms mit den Strukturen vieler verschiedener Weißbilder zu vergleichen. Das Weißbild mit dem ähnlichsten Erscheinungsbild wird zur Strahlnormierung ausgewählt und zusätzlich lokal gestreckt und gestaucht. Abbildung 4.33 zeigt ein Radiogramm der ungeschwächten Strahlung und das Radiogramm aus Abbildung 4.32 nach Strahlnormierung. Wie bei der Neutronenradiographie werden dabei Dunkelbilder einbezogen.

Gemäß der Betriebsweise des Elektronenspeicherrings ist die Strahlintensität ebenfalls Änderungen unterworfen. Dreimal täglich werden Elektronen in den Speicherring injiziert. Der Ringstrom beträgt anfänglich circa 300 mA und geht innerhalb von acht Stunden kontinuierlich auf etwa den halben Wert zurück. Entsprechend nimmt auch die Strahlintensität während dieser Zeit ab. Der Strahlungsrückgang kann berücksichtigt werden, indem die Helligkeit von Bildbereichen ausgewertet wird, in denen die zugehörigen Abschwächungseigenschaften der Probe zeitlich konstant sind. Abgesehen von der speziellen Aufarbeitung



der Synchrotronradiogramme erfolgt die Strahl-, Trocken- und Nassnormierung, ebenso wie die Bestimmung von Flüssigkeitsdicken, analog der Vorgehensweise bei Neutronenradiogrammen. In Abbildung 4.34 sind die zugehörigen Radiogramme einer Trockennormierung dargestellt.

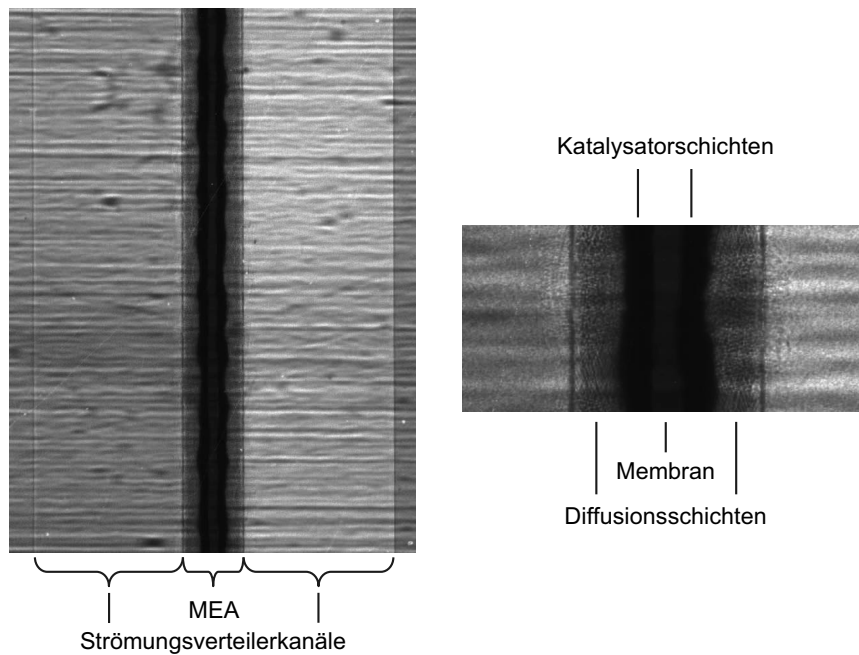


Abbildung 4.32: Unbearbeitetes Synchrotronradiogramm;  
links: vollständiges Radiogramm, rechts: vergrößerter Ausschnitt

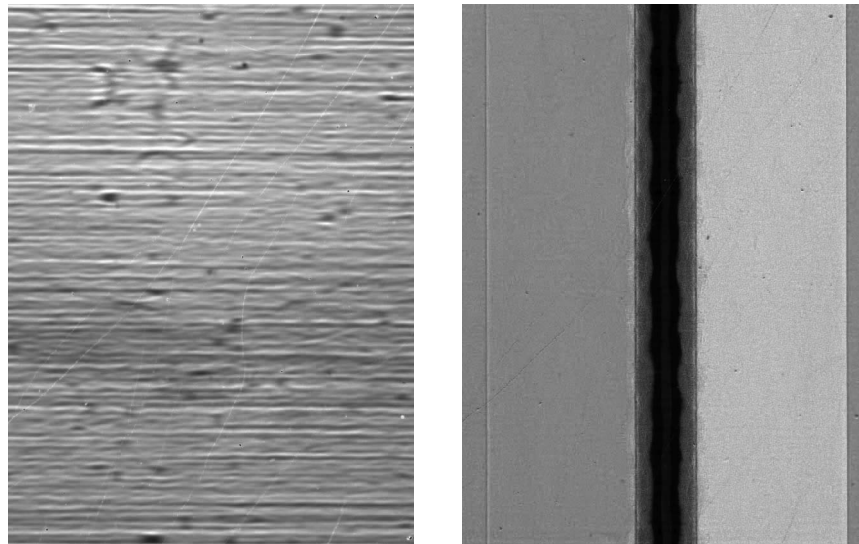


Abbildung 4.33: Strahlnormierung eines Synchrotronradiogramms;  
links: Strahlprofil, rechts: strahlnormiertes Radiogramm

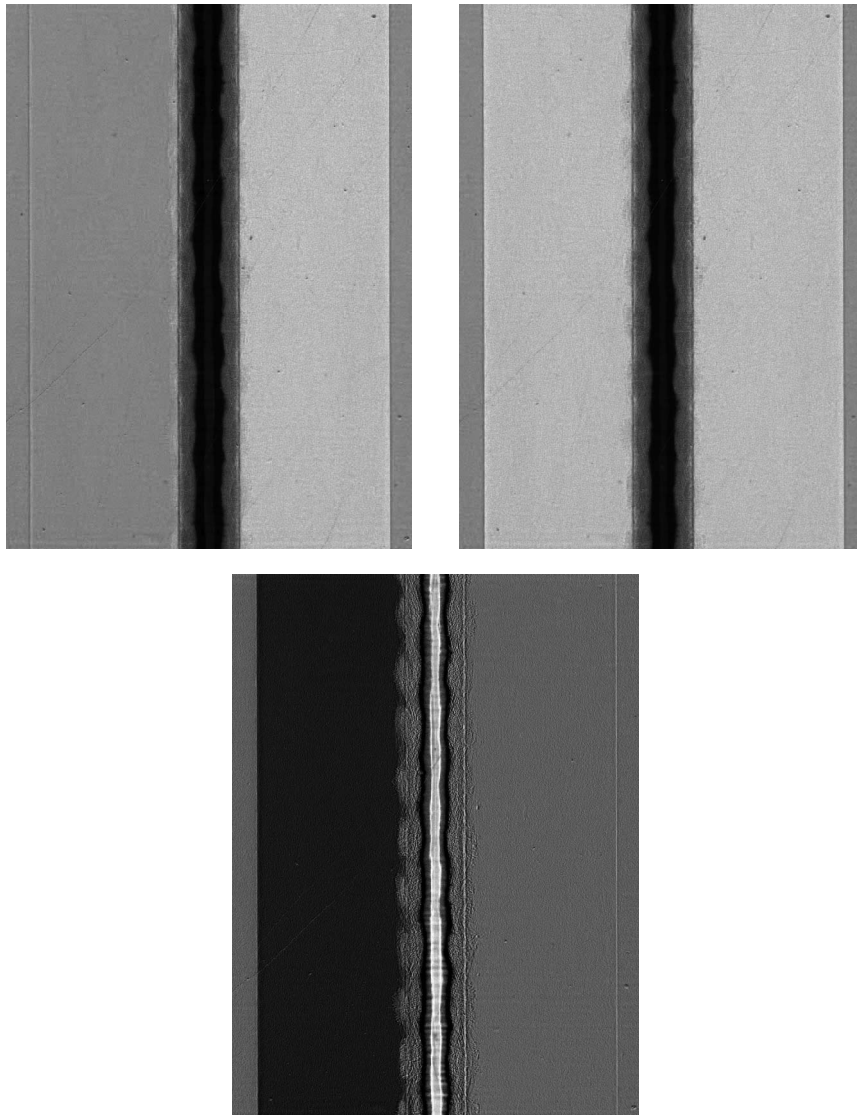


Abbildung 4.34: Trockennormierung eines Synchrotronradiogramms;  
 oben links: strahlnormiertes Radiogramm einer Messzelle mit geflutetem Anodenkanal,  
 oben rechts: strahlnormiertes Radiogramm einer trockenen Messzelle,  
 unten: trocken normiertes Radiogramm einer Messzelle mit geflutetem Anodenkanal

Neben der Differenz der Flüssigkeitsdicke im Anodenkanal werden Quellungsprozesse innerhalb der MEA deutlich. Infolge der Flüssigkeitsaufnahme nimmt die Dicke der Membran zu und die Katalysatorschichten verschieben sich nach außen. Die regelmäßig gewobene Struktur des Substrats zeigt sich in den Faserbündeln, die einerseits in die Strömungsverteilerkanäle hinein ragen und andererseits die inneren Schichten der MEA beeinflussen.

### 4.6 Zusammenfassung

Entsprechend den unterschiedlichen Messmethoden und Fragestellungen werden spezielle Messzellen entwickelt, die mit passenden Platinen zur orts aufgelösten Stromdichtemessung ausgestattet werden. Verschiedene Zellgrößen und Strömungsverteilergeometrien ermöglichen Messungen sowohl im Labor- als auch im Anwendungsmaßstab. Aufgrund seiner günstigen Eigenschaften bezüglich der Neutronenstrahlung werden die Endplatten der Zellen aus dem Aluminiumwerkstoff AlMg3 gefertigt. Eine Vergoldung der Platten verhindert die Bildung von Oxidschichten und beugt den damit verbundenen erhöhten Kontaktwiderständen vor. Heizpatronen, Thermoelemente und gegebenenfalls Verstärkungsrippen werden außerhalb des Strahlengangs angeordnet. Synchrotronradiographische Messungen unter frontaler Blickrichtung erfordern Aussparungen in den Endplatten und Platinen. Seitliche Aufnahmen sind nur mit schmalen Zellkonstruktionen möglich, bei denen die durchstrahlte Dicke gering ist. Um unerwünschten Bewegungen im Strahl entgegenzuwirken, wird vor allem bei optisch hochauflösenden Messungen auf eine solide Befestigung der Messzellen geachtet.

Die Beschichtung von Substrat mit mikroporösen Schichten und Katalysatorschichten geschieht überwiegend maschinell mit den Beschichtungsanlagen Deskcoater beziehungsweise Linecoater des IEF-3. Lediglich zur Untersuchung des Einflusses von PTFE im Substrat wird neben maschinell beschichtetem auch handbeschichtetes Substrat verwendet. Die Elektroden werden mit Nafion-Membranen zu Membran-Elektroden-Einheiten verpresst. Um die Auswirkungen unterschiedlicher Oberflächeneigenschaften zu untersuchen, werden einige Strömungsverteiler mit hydrophobierenden und hydrophilierenden Mitteln behandelt. Im Vergleich zu unbehandelten Oberflächen ergeben sich zwischen Wassertropfen und behandelten Oberflächen vergrößerte beziehungsweise verkleinerte Kontaktwinkel.

Zur orts aufgelösten Stromdichtemessung werden zwei Messgeräte eingesetzt, die jeweils mit der segmentierten Platine einer Messzelle verbunden werden. Das EISmeter ist auf eine Anzahl von 28 Segmenten und eine maximale Segmentstromstärke von 1 A begrenzt. Das EIScell erfasst bis zu 54 Segmente, die Stromstärke beträgt höchstens 2,5 A pro Segment. Das Messprinzip beider Geräte basiert auf kompensierten Messwiderständen, wobei eine Äquipotentialfläche nachgebildet wird. Temperatursensoren auf der Rückseite der Platinen und ein Drucksensor zur Messung der kathodenseitigen Druckdifferenz ergänzen die Messtechnik. Ein Messrechner zeichnet die Messdaten in konstanten Zeitabständen auf. Ebenso wie die Bedienung der Messgeräte erfolgt die Versorgung der Messzelle mit Methanollösung und Luft computergesteuert. Auf diese Weise sind automatisierte Messprogramme möglich.

Die neutronenradiographischen Messungen finden an der Versuchsanlage CONRAD des Helmholtz-Zentrums Berlin statt. Eine Messzelle wird mit Neutronen durchstrahlt und die transmittierte Strahlung wird mit einem Szintillator in sichtbares Licht umgewandelt. Eine CCD-Kamera in Verbindung mit einem Computer zeichnet das Licht in Form von Radiogrammen auf. Mit einem speziellen Aufbau kann die Strahlung aufgeweitet werden, so dass selbst die Untersuchung von Messzellen im Anwendungsmaßstab möglich ist. Flüssigkeitsdicken und deren Änderungen können mit Hilfe des Lambert-Beer'schen Gesetzes quantifiziert werden. Das inhomogene Profil der Neutronenstrahlung und das Rauschen des Kamerasensors müssen dazu bei Normierungsvorgängen berücksichtigt werden. Da die Stromdichteverteilung simultan gemessen wird, können Flüssigkeitsverteilungen mit Stromdichteverteilungen korreliert werden.

Die synchrotronradiographischen Messungen werden an der Versuchsanlage BAMline des Elektronenspeicherrings BESSY II am Helmholtz-Zentrum Berlin durchgeführt. Der experimentelle Aufbau ist dem der neutronenradiographischen Messungen sehr ähnlich. Aufgrund der ungünstigen Abschwächungseigenschaften der Synchrotronstrahlung in Bezug auf den Kontrast bei der Detektion von Wasser ist die graphische Aufbereitung der Radiogramme aber von besonderer Bedeutung. Zudem muss anders als bei der Neutronenradiographie nicht nur das inhomogene Strahlprofil, sondern auch die kontinuierlich nachlassende Intensität berücksichtigt werden.



## 5 Untersuchungen zum Wasseraustrag

Das vorliegende Kapitel umfasst die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen. Neben den Resultaten der neutronenradiographischen und synchrotronradiographischen Experimente werden die von systematischen orts aufgelösten Stromdichtemessungen vorgestellt.

### 5.1 Neutronenradiographie

Bei den neutronenradiographischen Untersuchungen stehen drei Einflussgrößen im Vordergrund: die Strömungsverteilergeometrie, die Anwesenheit von Polytetrafluorethen im Elektrodengewebe und die Oberflächeneigenschaften der Kathodenkanäle.

#### 5.1.1 Einfluss der Strömungsverteilergeometrie

Drei Messzellen mit unterschiedlichen Strömungsverteilergeometrien werden mit den durchschnittlichen Stromdichten 50, 150 und 300 mA/cm<sup>2</sup> belastet. Zelle 1 ist mit den Strömungsverteilern A18G und K18G, Zelle 2 mit den Verteilern A18DM und K18DM und Zelle 3 mit den Verteilern A18K und K18K1515 ausgerüstet. Die Durchflüsse der Anode und Kathode werden konstant gehalten, sie entsprechen Lambdawerten für Luft und Methanol von 4 bei der Stromdichte 300 mA/cm<sup>2</sup>. Bei den Stromdichten 50 und 150 mA/cm<sup>2</sup> ergeben sich Lambdawerte von 24 und 8. Eine Ausnahme bildet die Belastung von Zelle 3 mit der Stromdichte 300 mA/cm<sup>2</sup>, hier wird als Luftzahl 8 statt 4 gewählt. Die beiden Anodenkanäle von Zelle 2 werden separat mit Methanollösung versorgt, wobei der Durchfluss in beiden Kanälen gleich groß ist. Entsprechendes gilt für die Versorgung der Kathodenkanäle mit Luft. Abbildung 5.1 zeigt für die einzelnen Betriebszustände charakteristische Neutronenradiogramme. Die Betriebsparameter und weitere Informationen finden sich in der Abbildungsbeschriftung. Angaben zu den verwendeten MEAs enthält Anhang 9.7.

In den Gitterstrukturen von Zelle 1 zeichnen sich bei der Stromdichte 50 mA/cm<sup>2</sup> anodenseitige Kohlenstoffdioxidblasen hell ab. Flüssiges Wasser in den Kathodenkanälen bildet sich nicht. Bei 150 mA/cm<sup>2</sup> tritt flüssiges Wasser in der unteren Hälfte des Kathodenströmungsverteilers auf, es hebt sich dunkel von der Umgebung ab. Mit steigender Stromdichte und sinkender Luftzahl nehmen die Wasseransammlungen in den Kathodenkanälen weiter zu. Bei 300 mA/cm<sup>2</sup> bleibt nur der obere Bereich nahe dem Lufteintritt frei von Wassertropfen. Da die Bildung von Kohlenstoffdioxid und damit die Bewegung der Gasblasen mit der Stromdichte zunimmt, ergeben sich bei zehn Sekunden Belichtungszeit Radiogramme mit zunehmend homogen aufgehelltem Hintergrund. Einzelne Blasen können bei mittleren und hohen Stromdichten zeitlich nicht aufgelöst werden.

Aufgrund der höheren Durchströmungsgeschwindigkeit der Kanäle bewegen sich die Kohlenstoffdioxidblasen in den Anodenkanälen von Zelle 2 bereits bei 50 mA/cm<sup>2</sup> zu schnell, um sie einzeln sichtbar zu machen. Stattdessen wird der steigende Gasanteil über der Kanallänge deutlich. Am Eintritt unten links sind die Anodenkanäle vollständig mit Methanollösung gefüllt. Mehr und mehr Kohlenstoffdioxid reichert sich in den Kanälen an und lässt sie zunehmend hell erscheinen. Am Austritt oben rechts ist der Gasanteil maximal. Flüssiges Produktwasser ist nicht erkennbar. Bei 150 mA/cm<sup>2</sup> treten Wassertropfen in der unteren

Hälfte des Kathodenströmungsverteilers auf. Aufgrund der Zwangsdurchströmung beider Kathodenkanäle bleiben die Tropfen klein und blockieren nie den vollständigen Kanalquerschnitt. Bei  $300 \text{ mA/cm}^2$  bilden sich die Tropfen bereits weiter oben und nehmen an Größe zu. Der mit wachsender Stromdichte steigende Gasanteil in den Kathodenkanälen äußert sich in insgesamt heller werdenden Anodenkanälen.

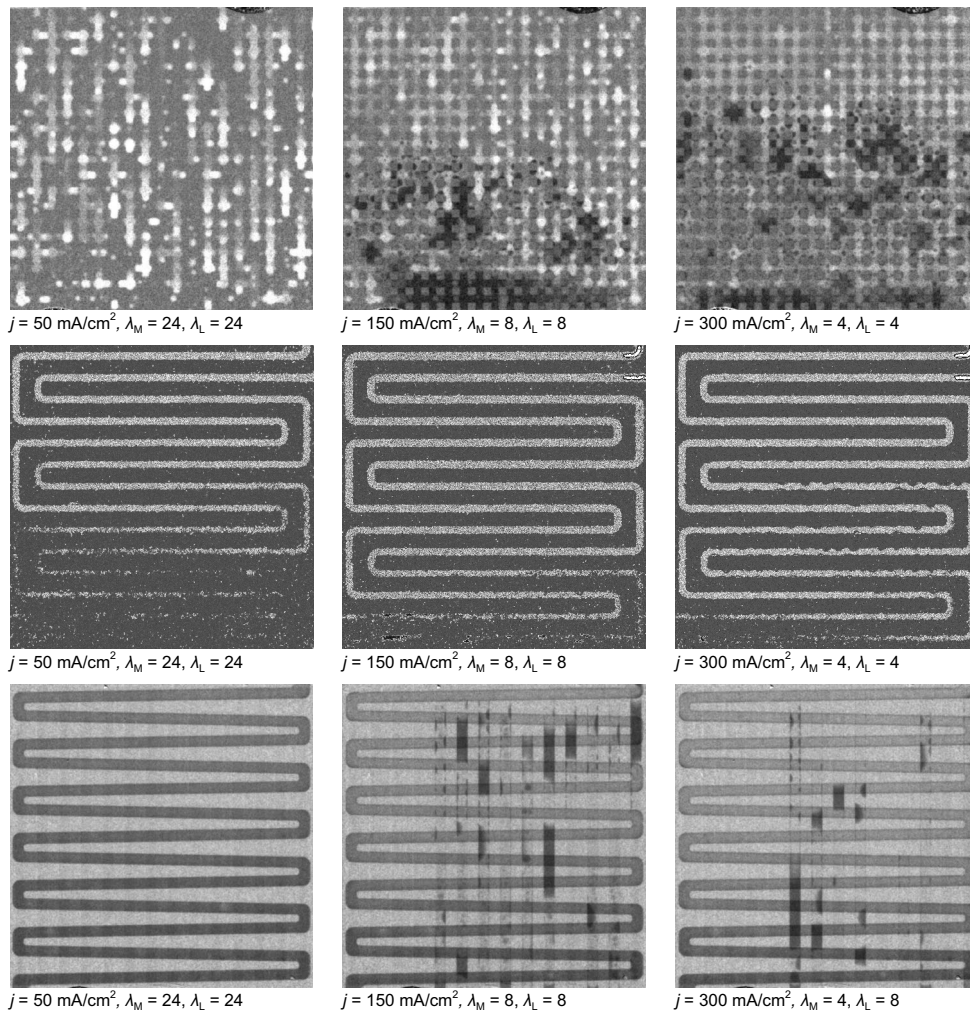


Abbildung 5.1: Wasserverteilung in den Kathodenkanälen verschiedener Strömungsverteilergeometrien; oben: Zelle 1, MEA 1, 20- $\mu\text{m}$ -Gadox-Szintillator, nassnormiert, EISmeter, Mitte: Zelle 2, MEA 2, 20- $\mu\text{m}$ -Gadox-Szintillator, nassnormiert, EISmeter, unten: Zelle 3, MEA 3, 50- $\mu\text{m}$ -Lithiumfluorid-Szintillator, trocken-normiert, EIScell; 10 s Belichtungszeit;  $T = 70^\circ \text{C}$

Die Kombination der Strömungsverteiler von Zelle 3, bei der sich die Anoden- und Kathodenkanäle in den Radiogrammen nicht vollständig überlagern, macht die Medienverteilung eindeutiger zuordenbar. Auch hier bleiben die Kathodenkanäle bei  $50 \text{ mA/cm}^2$  trocken. Bei  $150 \text{ mA/cm}^2$  bilden sich bevorzugt an den Kanalrändern Tropfen, die anwachsen und schließlich komplette Kanäle blockieren. Da sich die Strömung selbstständig auf alle Kathodenkanäle aufteilt, bleiben die Blockaden meist über viele Minuten bestehen, während

die frei gebliebenen Kanäle verstärkt durchströmt werden. Auch bei  $300 \text{ mA/cm}^2$  werden Kathodenkanäle durch Wasseransammlungen von der Luftversorgung abgeschnitten. Der Gasanteil in den Anodenkanälen zeigt sich ähnlich wie in Zelle 2. Anders als die MEAs der Zellen 1 und 2 enthält die MEA von Zelle 3 kein Kohlenstoffgewebe, sondern Kohlenstoffvlies als Substrat und es wird sowohl anoden- als auch kathodenseitig auf eine mikroporöse Schicht verzichtet. Auch wenn dies im Vergleich berücksichtigt werden muss, kann davon ausgegangen werden, dass die unterschiedlichen Wasserverteilungen überwiegend auf die verschiedenen Strömungsverteilergeometrien zurückzuführen sind.

Während bei Zelle 2 keine Anzeichen für eine Behinderung der Luftversorgung durch die Tropfen in den Kathodenkanälen auftreten, haben die Wasseransammlungen bei den Zellen 1 und 3 eine negative Wirkung auf die Stromdichteverteilung und die Zelleistung. Bei Zelle 1 wird der Einfluss besonders bei  $300 \text{ mA/cm}^2$  deutlich. Abbildung 5.2 zeigt die zeitliche Entwicklung der Wasseransammlungen und die zugehörigen Stromdichteverteilungen. Die angegebenen Zeitpunkte beziehen sich auf die Stromdichteverteilungen und liegen innerhalb der Belichtungszeit der Radiogramme.

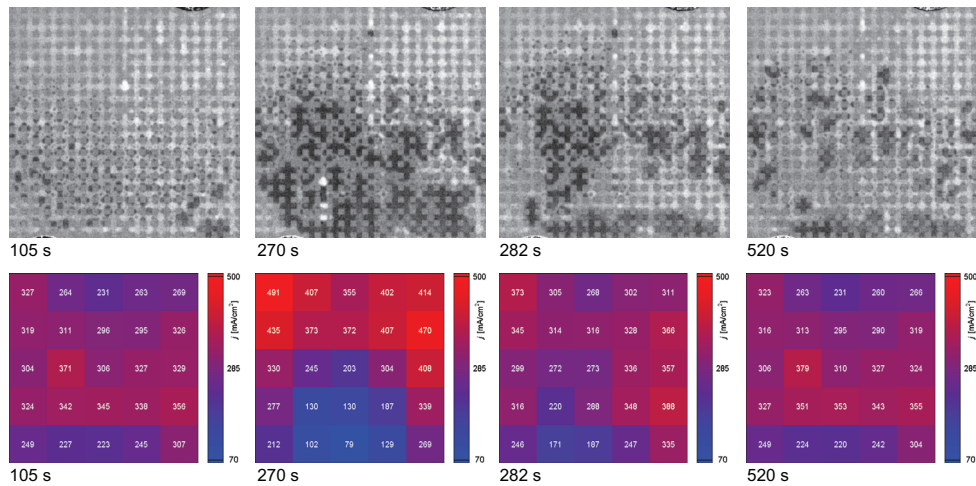


Abbildung 5.2: Flutungseffekt in der Gitterstruktur K18G; oben: Neutronenradiogramme, unten: zugehörige Stromdichteverteilungen; MEA 1, 20- $\mu\text{m}$ -Gadox-Szintillator, 10 s Belichtungszeit, nassnormiert, EISmeter;  $j = 300 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\lambda_M = 4$ ,  $\lambda_L = 4$ ,  $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$

Zu Beginn der Messung sind die Kathodenkanäle trocken. Wassertropfen im mittleren und unteren Bereich des Strömungsverteilers bilden sich bevorzugt unmittelbar um die Würfel herum. Die Stromdichteverteilung lässt zunächst keine Behinderungen der Luftversorgung erkennen. Die Wassertropfen wachsen an und bilden zusammenhängende Wasseransammlungen, die große Teile des mittleren und unteren Bereichs ausfüllen. Nach 270 s ist die Wassermenge in den Kanälen maximal und die Stromdichteverteilung zeigt deutlich verminderte Stromdichten in der Mitte des unteren Zellbereichs. Wenig später fließt ein Teil des Wassers im rechten unteren Bereich ab und die korrespondierenden Segmentstromdichten steigen an. Eine verbleibende Wasserbrücke zwischen Ansammlungen im linken mittleren Bereich und dem unteren Bereich zeichnet sich nach 282 s durch weiterhin verminderte Segmentstromdichten ab. Im Anschluss fließen auch die verbliebenen größeren Wasseransammlungen ab und die Stromdichteverteilung nimmt annähernd den Ausgangszustand an.



Die übrigen kleineren Wasseransammlungen lösen sich in unregelmäßigen Abständen und bilden sich erneut.

Die Wirkung des Flutungseffekts wird auch in Abbildung 5.3 deutlich. In dem Diagramm sind die Leistungsdichte und die oberen und unteren Segmentstromdichten, das heißt die Stromdichten der Segmente 1 bis 10 und 16 bis 25, über der Messzeit aufgetragen. Die Zeitpunkte 105, 270, 282 und 520 s sind durch vertikale Linien gekennzeichnet.

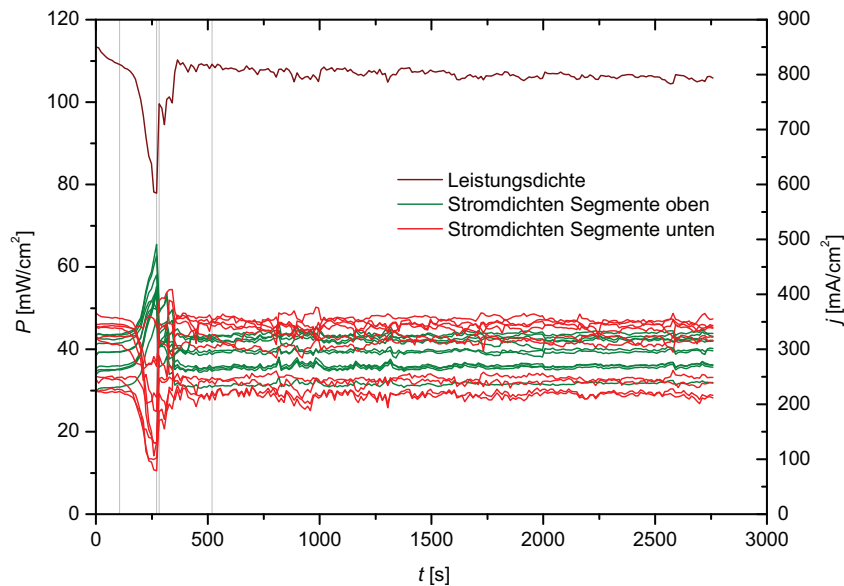


Abbildung 5.3: Leistungsdichte und Segmentstromdichten bei einem Flutungseffekt im Strömungsverteiler K18G; MEA 1, EISmeter;  $j = 300 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\lambda_M = 4$ ,  $\lambda_L = 4$ ,  $T = 70 \text{ °C}$

Zunächst verlaufen die Kurven der Leistungsdichte und der Segmentstromdichten überwiegend glatt. Im Zuge des Flutungseffekts sinkt die Mehrheit der unteren Segmentstromdichten nach 270 s auf ein Minimum ab. Da die durchschnittliche Stromdichte konstant gehalten wird, fällt die Zellspannung und die oberen Segmente werden im Gegenzug stärker belastet. Mit dem Rückgang der Zellspannung geht ein Einbruch der Leistungsdichte einher. Mit dem Austrag eines Teils des Wassers nach 282 s nehmen die Auswirkungen des Flutungseffekts ab. Die auch später verbleibenden kleineren Wasseransammlungen führen zu gelegentlichen unregelmäßigen Überschneidungen der Segmentstromdichtekurven und zu leichten Schwankungen der Leistungsdichte. Ein Flutungseffekt wie nach dem Beginn der Messung tritt im weiteren Verlauf nicht mehr auf.

Bei Zelle 3 ergeben sich sowohl bei  $150 \text{ mA/cm}^2$  als auch bei  $300 \text{ mA/cm}^2$  erhebliche Behinderungen der Luftversorgung durch Wassertropfen in den Kathodenkanälen. Abbildung 5.4 zeigt zwei Zustände bei  $150 \text{ mA/cm}^2$ . Die radiographischen Darstellungen geben die Änderung der Wasserdicke  $\Delta d_w$  bezüglich einer trockenen Messzelle wider. Im ersten Zustand sind einige Kathodenkanäle durch Wassertropfen vollständig blockiert. Hinzu kommen Wasseransammlungen im Auslassbereich, die die Durchströmung einer Vielzahl von Kanälen verhindern. Selbst tropfenfreie Kanäle sind von der Unterversorgung betroffen. Wie die Stromdichteverteilung verdeutlicht, wird nur ein schmaler Bereich auf der linken Seite

ausreichend mit Luft versorgt. Als Konsequenz muss die durchschnittliche Stromdichte bei diesem Zustand auf  $136 \text{ mA/cm}^2$  reduziert werden, um negative Zellspannungswerte zu verhindern. Zu einem späteren Zeitpunkt sind Kanäle auf ähnliche Weise durch Tropfen versperrt, der Auslassbereich gewährt aber die Versorgung der freien Kanäle. In diesem Fall muss die Stromdichte nicht gesenkt werden und die Zelle liefert eine verminderte Leistung.

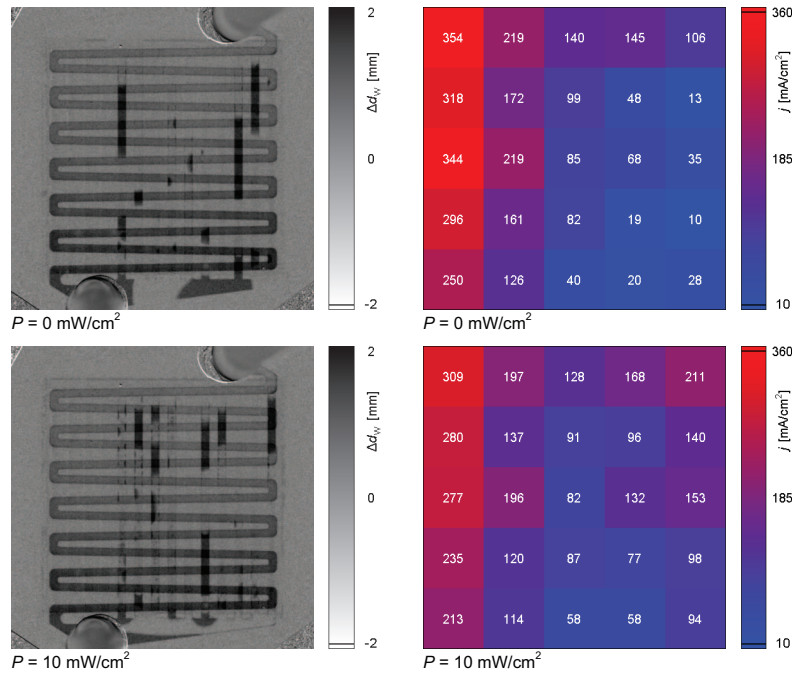


Abbildung 5.4: Flutung im Auslassbereich der Strömungsverteilergeometrie K18K1515 bei  $150 \text{ mA/cm}^2$ ;  $\Delta d_w$ : Differenz der Wasserdicke bezüglich des Referenzradiogramms; oben: Zustand 1, unten: Zustand 2; MEA 3,  $50\text{-}\mu\text{m}$ -Lithiumfluorid-Szintillator, 10 s Belichtungszeit, trocken normiert, EIScell;  $\lambda_M = 8$ ,  $\lambda_L = 8$ ,  $T = 70^\circ\text{C}$

Obwohl der Luftmengenstrom im Vergleich zu den entsprechenden Messungen der Zellen 1 und 2 verdoppelt ist, treten auch bei  $300 \text{ mA/cm}^2$  Flutungen in den Kathodenkanälen auf (Abbildung 5.5). Wieder wird die Unterversorgung der Kathode durch Blockaden im Auslassbereich verstärkt. Die Stromdichte muss auf  $178 \text{ mA/cm}^2$  reduziert werden. Später löst sich das Wasser im Auslassbereich, geflutete Kanäle sorgen aber weiterhin für geringe Stromdichten in der mittleren Segmentspalte. Die Stromdichte ergibt sich bei einer Zellspannung von 0 V zu  $280 \text{ mA/cm}^2$ .

Die besondere Betriebsart des bifunktionalen Modus kann bei allen drei Messzellen herbeigeführt werden. Dazu wird eine geringe durchschnittliche Stromdichte von  $10 \text{ mA/cm}^2$  eingestellt und die Anode wird mit einem hohen Überschuss an Methanol versorgt. Bei einer Luftzahl von 6 steht nicht genügend Luft für die gewöhnliche Zellreaktion und die Oxidation von permeiertem Methanol zur Verfügung. Wie in Abbildung 5.6 dargestellt, setzen deshalb in einiger Entfernung vom Lufteinlass negative Stromdichten ein. Die Bildung von Produktwasser ist auf die Bereiche, in denen positive Stromdichten auftreten, begrenzt. Der bereits im Bereich der negativen Stromdichten ansteigende Gasanteil in den Anodenkanälen deutet, im Einklang mit der Theorie, auf die Entwicklung von Wasserstoff hin.

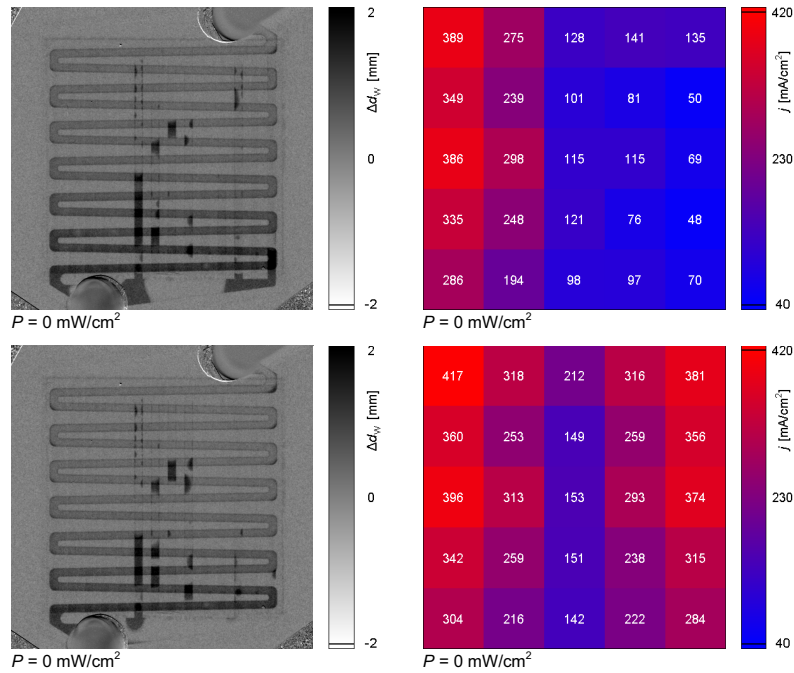


Abbildung 5.5: Flutung im Auslassbereich der Strömungsverteilergeometrie K18K1515 bei  $300 \text{ mA/cm}^2$ ;  $\Delta d_W$ : Differenz der Wasserdicke bezüglich des Referenzradiogramms; oben: Zustand 1, unten: Zustand 2; MEA 3, 50- $\mu\text{m}$ -Lithiumfluorid-Szintillator, 10 s Belichtungszeit, trocken normiert, EIScell;  $\lambda_M = 4$ ,  $\lambda_L = 8$ ,  $T = 70^\circ \text{C}$

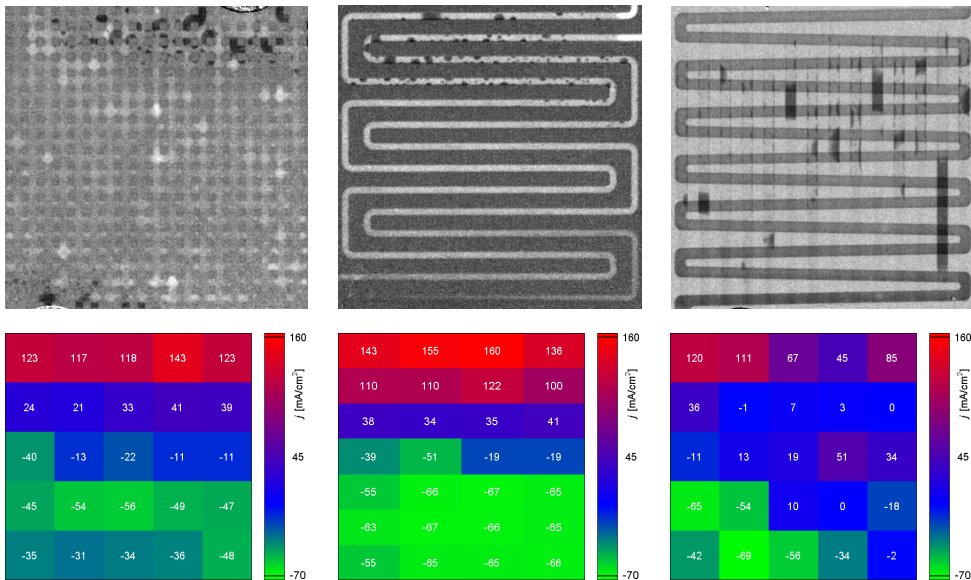


Abbildung 5.6: Bifunktionaler Modus bei Variation der Strömungsverteilergeometrie; links: Zelle 1, MEA 1, 20- $\mu\text{m}$ -Gadox-Szintillator, nass normiert, EISmeter, rechts: Zelle 2, MEA 2, 20- $\mu\text{m}$ -Gadox-Szintillator, nass normiert, EISmeter, rechts: Zelle 3, MEA 3, 50- $\mu\text{m}$ -Lithiumfluorid-Szintillator, trocken normiert, EIScell; 10 s Belichtungszeit;  $j = 10 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\lambda_M = 140$ ,  $\lambda_L = 6$ ,  $T = 70^\circ \text{C}$

Die Zeitpunkte der Radiogramme sind so gewählt, dass sich das Produktwasser noch überwiegend im Bereich der Tropfenbildung befindet. Das Wasser im linken unteren Bereich von Zelle 1 stammt von einer vorhergehenden Messung. Lediglich bei Zelle 3 haben sich einige größere Tropfen bereits leicht nach unten bewegt. Im zweiten Kanal von rechts befindet sich zu Beginn der Messung etwa auf halber Höhe ein Tropfen infolge einer vorhergehenden Messung, der zu einer größeren Wasseransammlung anwächst und nach unten fließt.

### 5.1.2 Einfluss von Polytetrafluorethen im Elektrodengewebe

Um den Einfluss von PTFE im Kohlenstoffgewebe von Membran-Elektroden-Einheiten zu untersuchen, werden zwei Messzellen mit speziell präparierten MEAs ausgerüstet, die in Abbildung 5.7 schematisch dargestellt sind.

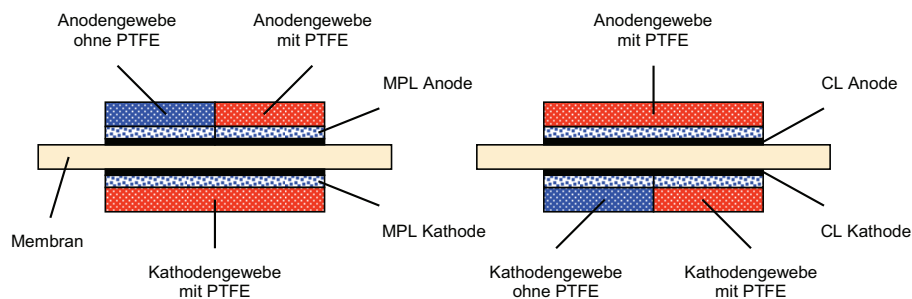


Abbildung 5.7: Membran-Elektroden-Einheiten mit vertikal geteilter Elektrode;

links: MEA von Zelle 1 mit geteilter Anode, rechts: MEA von Zelle 2 mit geteilter Kathode

Die MEA von Zelle 1 verfügt über eine gewöhnliche Kathode mit PTFE-Anteil im Gewebe und eine geteilte Anode, bei der nur eine Hälfte des Gewebes PTFE enthält. Die andere Hälfte besteht aus unbehandeltem Gewebe ohne PTFE-Anteil. Umgekehrt besitzt die MEA von Zelle 2 eine gewöhnliche Anode mit PTFE-Anteil und eine geteilte Kathode, bei der das Gewebe nur halbseitig PTFE enthält. In den folgenden Radiogrammen und Stromdichteverteilungen befindet sich jeweils auf der linken Seite die entsprechende Gewebehälfte ohne PTFE und auf der rechten Seite die gewöhnliche Gewebehälfte mit PTFE-Anteil. Bei beiden Zellen kommen die Strömungsverteilergeometrien A18G und K18G zum Einsatz. Der Vorteil dieses Versuchsaufbaus ist, dass die Auswirkungen der jeweils kombinierten unterschiedlichen Materialien innerhalb einer Zelle und unmittelbar miteinander verglichen werden können. Einflüsse wie beispielsweise geringfügig verschiedene Zelltemperaturen bei Versuchen mit mehreren separaten Messzellen können auf diese Weise ausgeschlossen werden.

Die Messzellen werden mit den durchschnittlichen Stromdichten 50, 150 und 300 mA/cm<sup>2</sup> belastet, wobei die Durchflüsse der Anode und Kathode konstant gehalten werden. Bei der Stromdichte 300 mA/cm<sup>2</sup> entsprechen sie Lambdawerten für Luft und Methanol von 4. Abbildung 5.8 und Abbildung 5.9 zeigen charakteristische Neutronenradiogramme und die zugehörigen Stromdichteverteilungen für die einzelnen Betriebszustände von Zelle 1 und Zelle 2.

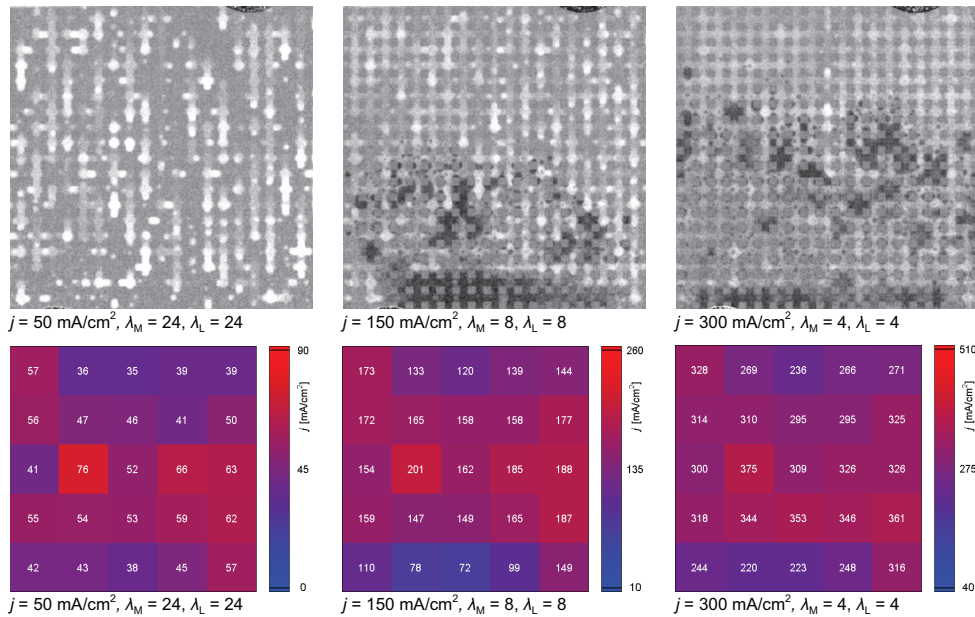


Abbildung 5.8: Einfluss von Polytetrafluorethen im Anodengewebe; MEA 1, 20- $\mu\text{m}$ -Gadox-Szintillator, 10 s Belichtungszeit, nassnormiert, EISmeter; PTFE-Anteil jeweils nur rechtsseitig im Anodengewebe;  $T = 70^\circ\text{C}$

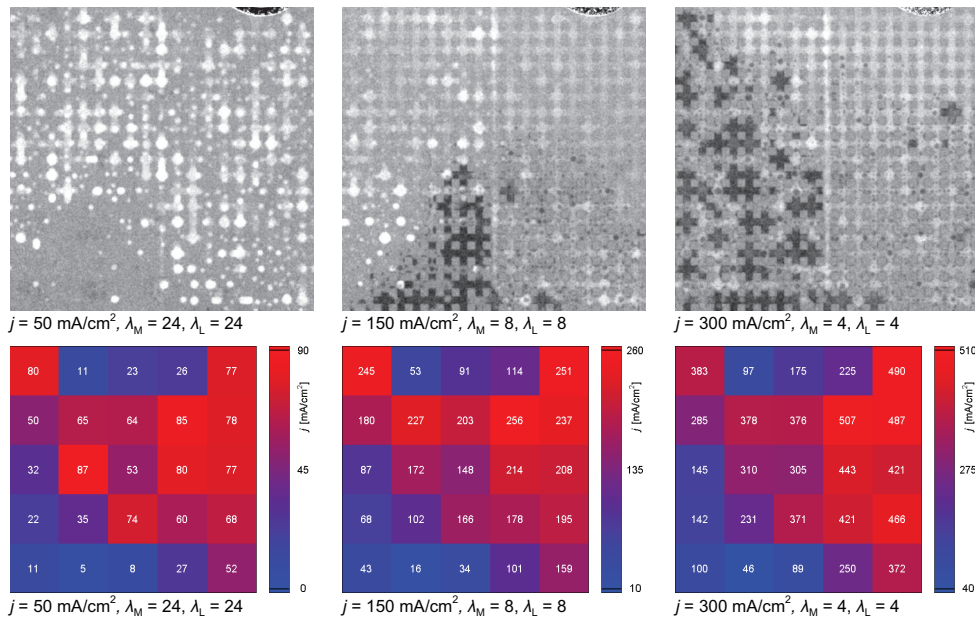


Abbildung 5.9: Einfluss von Polytetrafluorethen im Kathodengewebe; MEA 4, 20- $\mu\text{m}$ -Gadox-Szintillator, 10 s Belichtungszeit, nassnormiert, EIScell; PTFE-Anteil jeweils nur rechtsseitig im Kathodengewebe;  $T = 70^\circ\text{C}$

Bei Zelle 1 und der Stromdichte  $50 \text{ mA/cm}^2$  ist ausschließlich Kohlenstoffdioxid in den Anodenkanälen zu erkennen. Der Gasanteil ist in beiden Zellhälften ähnlich. Bei  $150 \text{ mA/cm}^2$  und  $300 \text{ mA/cm}^2$  bildet sich flüssiges Wasser in den Kathodenkanälen, wobei die Grenze der Tropfenbildung mit der Stromdichte nach oben ansteigt. Die Wasserverteilung ist, ebenso

wie die Gasverteilung in den Anodenkanälen, in beiden Zellhälften vergleichbar. Auch bei den Stromdichteverteilungen aller drei Zustände wird kein systematischer Unterschied beider Seiten deutlich. Insgesamt ergibt sich kein Hinweis auf einen Einfluss von PTFE im Kohlenstoffgewebe der Anode auf die Medienverteilung und die Zelleistung. Bei Zelle 2 und  $50 \text{ mA/cm}^2$  zeigen sich im unteren Bereich der Seite des unbehandelten Kathodengewebes weniger Gasblasen in den Anodenkanälen. Obwohl kein Produktwasser in den Kathodenkanälen sichtbar ist, sind die unteren Segmentstromdichten dieser Seite reduziert. Werden die Stromdichten der mittleren Segmentspalte je zur Hälfte der unbehandelten linken und der PTFE-haltigen rechten Seite zugerechnet, ergibt sich für die linke Seite ein Anteil von rund 41 % und für die rechte entsprechend ein Anteil von rund 59 % an der Gesamtleistung. Dieses Ergebnis legt nahe, dass die Eigenschaften des unbehandelten Kathodengewebes einen hemmenden Einfluss auf den Wassertransport von der mikroporösen Schicht zu den Kathodenkanälen haben, wodurch die Sauerstoffversorgung behindert wird. Bei  $150 \text{ mA/cm}^2$  ist fast ausschließlich in der linken Seite Produktwasser zu sehen. Der errechnete Anteil der linken Seite an der Gesamtleistung beträgt etwa 40 %. Bei  $300 \text{ mA/cm}^2$  zeigt sich flüssiges Wasser nahezu in der kompletten linken Seite, während in der rechten Seite kaum Wasser sichtbar ist. In diesem Fall errechnet sich der Anteil der linken Seite an der Gesamtleistung zu rund 37 %. Sowohl die Wasserverteilung als auch die Stromdichteverteilung weisen auf einen positiven Einfluss von PTFE im Kathodengewebe auf den Zellbetrieb und die Zelleistung hin. Eine Quantifizierung der Leistungsdifferenz beider Zellhälften ist aber kaum möglich, denn einerseits misst die mittlere Segmentspalte der Platine Stromanteile beider Seiten und andererseits können Querströme in der Zellebene das Ergebnis verfälschen. Zusätzlich beeinflussen sich beide Seiten gegenseitig. Besonders deutlich wird das bei der Stromdichte  $300 \text{ mA/cm}^2$ . Auf der linken Seite behindern Wasseransammlungen den Luftstrom, so dass dieser bevorzugt in die rechte Seite ausweicht und dort die Sauerstoffversorgung und den Wasseraustrag verbessert.

Auch im zeitlichen Verlauf werden Unterschiede im Verhalten der beiden Zellhälften deutlich. Abbildung 5.10 zeigt den Verlauf der durchschnittlichen Leistungsdichte, der durchschnittlichen Stromdichte und der entsprechenden errechneten Leistungs- und Stromdichten der beiden Zellhälften bei  $150 \text{ mA/cm}^2$ . Die Entwicklung der Medienverteilung wird zu den Zeitpunkten 0, 504, 1104 und 1358 s durch Radiogramme verdeutlicht. Die Zeitpunkte sind durch vertikale Linien markiert. Zu Beginn der Messung befindet sich kein flüssiges Wasser in den Kathodenkanälen. Dennoch liefert die rechte Zellhälfte mit dem PTFE-haltigen Kathodengewebe im Durchschnitt eine höhere Leistungsdichte als die linke Zellhälfte mit unbehandeltem Kathodengewebe. Zunächst bilden sich verstärkt auf der rechten Seite Wassertropfen, die anwachsen und schließlich den unteren Bereich der rechten Seite fast vollständig bedecken. Die Hemmung der Sauerstoffversorgung führt zu einer Abnahme der Stromdichten in der rechten Hälfte, die durch steigende Stromdichten in der linken Hälfte kompensiert wird. Bei diesem Vorgang fällt die Zellspannung ab, so dass die Gesamtleistung sinkt. Trotz der Annäherung der Stromdichten bleibt die rechte Seite durchgehend die leistungstärkere der beiden. Nach 504 s fließen die Wasseransammlungen größtenteils ab und die Zelleistung steigt sprunghaft an. Im weiteren Verlauf gehen die Wasseransammlungen auf der rechten Seite weiter zurück, während die Tropfen in der linken Hälfte zunehmen. Die Unterschiede in den Stromdichten der beiden Zellhälften nehmen dabei tendenziell zu.



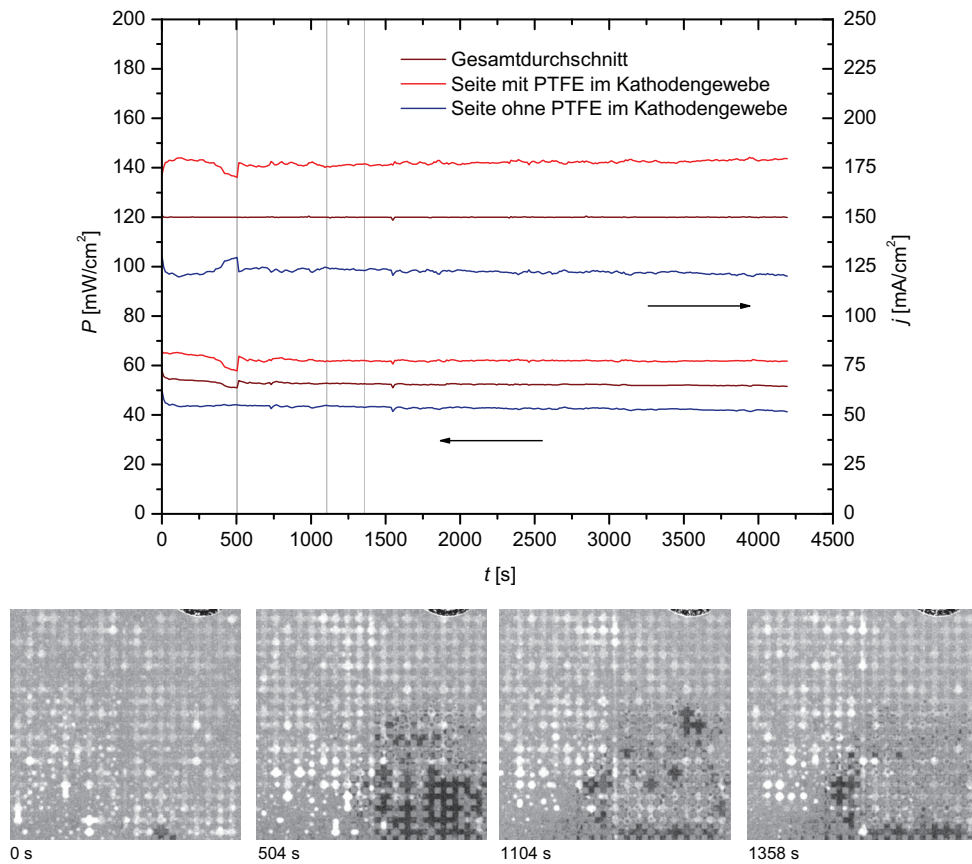


Abbildung 5.10: Einfluss von Polytetrafluorethen im Kathodengewebe bei  $150 \text{ mA/cm}^2$ ; MEA 4, 20- $\mu\text{m}$ -Gadox-Szintillator, 10 s Belichtungszeit, nassnormiert, EIScell; PTFE-Anteil jeweils nur rechtsseitig im Kathodengewebe;  $\lambda_M = 8$ ,  $\lambda_L = 8$ ,  $T = 70^\circ\text{C}$

Bei  $300 \text{ mA/cm}^2$  laufen die beobachteten Prozesse wesentlich schneller ab, wie in Abbildung 5.11 in analoger Weise dargestellt. Abgesehen von einer geringen Wassermenge in der linken Zellhälfte sind die Kathodenkanäle zu Beginn der Messung frei von Wasser. Auch hier ist die Tropfenentwicklung in der rechten Hälfte stärker als in der linken. Die Wassermenge auf der rechten Seite ist schon nach 168 s maximal. Wieder bricht die Zelleistung aufgrund der Wasseransammlungen kurzzeitig ein. Nachfolgend nimmt die Wassermenge in der rechten Hälfte ab und in der linken Hälfte zu.

Gründe für die unterschiedliche Geschwindigkeit der Tropfenbildung können in den geringeren Stromdichten in der linken Zellhälfte und der damit verbundenen geringeren Wasserproduktion gesehen werden. Denkbar ist auch, dass das Wasser besser in der Gewebeschicht gehalten wird, weil die Poren im Gewebe ohne PTFE weniger hydrophobe Eigenschaften besitzen. Ein weiterer Anhaltspunkt für weniger hydrophobe Eigenschaften des Gewebes ohne PTFE ist der verminderte Wasseraustrag. Während in der linken Hälfte gebildete Wasseransammlungen kaum abfließen, kommt es in der rechten Hälfte nur kurzzeitig nach dem Beginn der Messung zu einer umfassenden Flutung der Kathodenkanäle. Im Anschluss daran bilden sich nur noch kleinere Wasseransammlungen, die zügig aus-

getragen werden. Die erhöhte Geschwindigkeit der Prozesse bei  $300 \text{ mA/cm}^2$  im Vergleich zu  $150 \text{ mA/cm}^2$  ist zum einen mit der im Durchschnitt verdoppelten Stromdichte und damit einer verdoppelten Wasserbildungsrate verbunden und zum anderen mit der Halbierung der Luftzahl bei konstantem Luftmengenstrom. Infolge der kleineren Luftzahl bei  $300 \text{ mA/cm}^2$  kann nur ein verringerter Anteil des Produktwassers gasförmig ausgetragen werden und die Wasserbeladung der Luft am Kathodenauslass steigt.

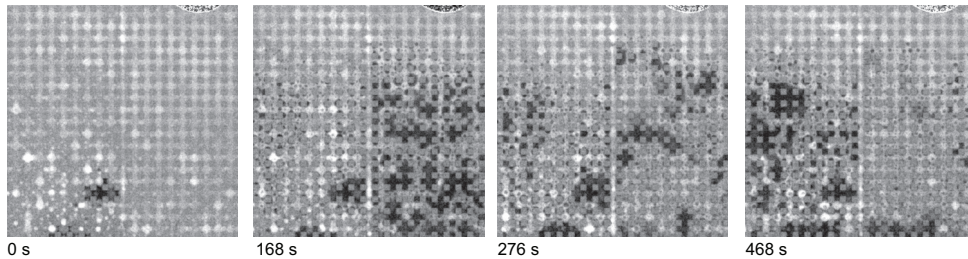
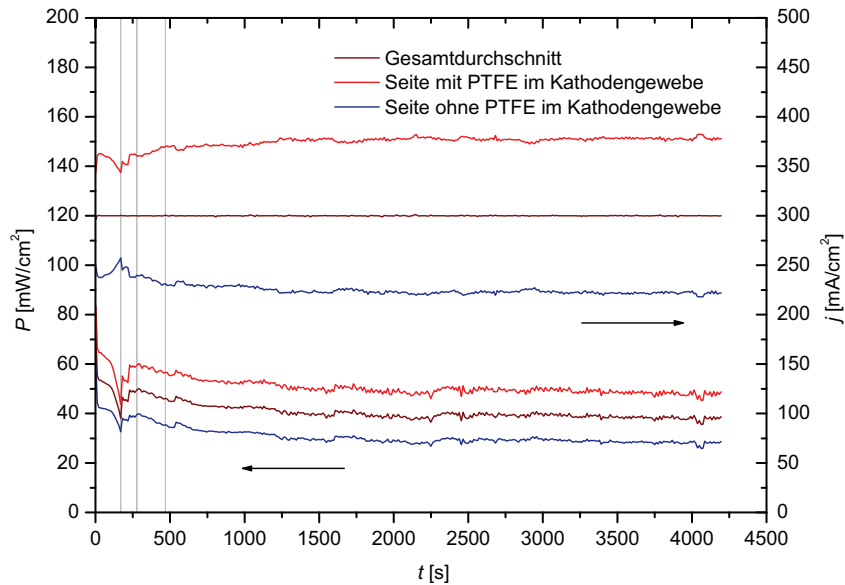


Abbildung 5.11: Einfluss von Polytetrafluorethen im Kathodengewebe bei  $300 \text{ mA/cm}^2$ ; MEA 4, 20- $\mu\text{m}$ -Gadox-Szintillator, 10 s Belichtungszeit, nassnormiert, EIScell; PTFE-Anteil jeweils nur rechtsseitig im Kathodengewebe;  $\lambda_M = 4$ ,  $\lambda_L = 4$ ,  $T = 70^\circ\text{C}$

### 5.1.3 Einfluss der Oberflächeneigenschaften der Kathodenkanäle

Der Einfluss der Oberflächeneigenschaften der Kathodenkanäle wird mit drei verschiedenen Zelldesigns neutronenradiographisch untersucht, unter frontaler Blickrichtung mit den Designs QZ18F und SZ315F und unter seitlicher Blickrichtung mit dem Design IZ11S. Bei dem Zelldesign QZ18F werden die Strömungsverteilergeometrien A18K und K18G verwendet, bei denen eine klare Unterscheidung zwischen Anoden- und Kathodenkanälen möglich ist. Eine Messzelle wird mit einem hydrophobierten Kathoden-Strömungsverteiler ausgerüstet und eine zweite mit einem hydrophilierten. In diesem Fall wird zur Hydrophilierung das Mittel nanostatic Autoglas Antibeschlag eingesetzt.



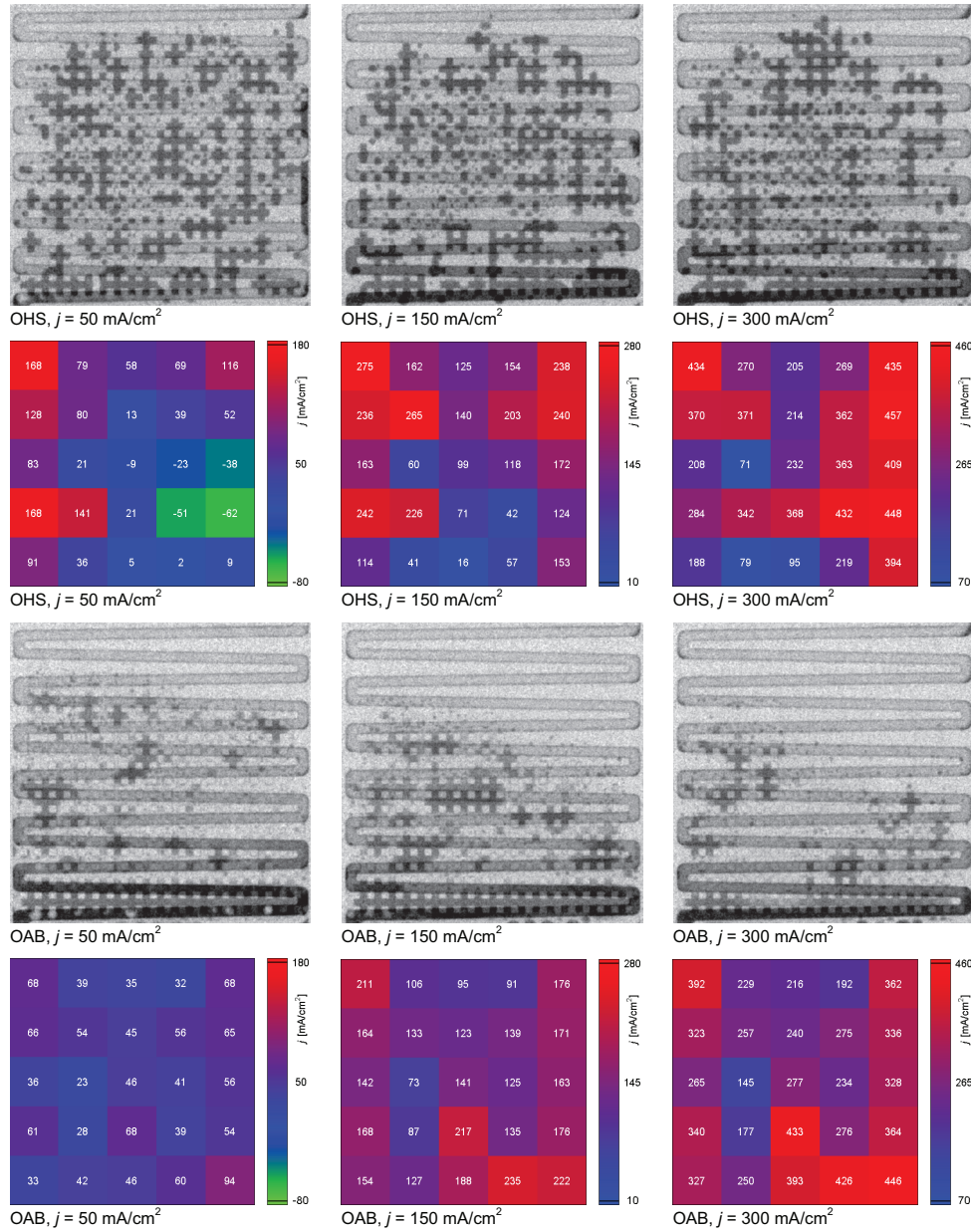


Abbildung 5.12: Einfluss der Oberflächeneigenschaften im Strömungsverteiler K18G bei konstanter Luftzahl; OHS: Kathodenkanäle behandelt mit Nano Holz & Stein Versiegelung, MEA 5, OAB: Kathodenkanäle behandelt mit nanostatic Autoglas Antibeschlag, MEA 6; 50- $\mu\text{m}$ -Lithiumfluorid-Szintillator, 10 s Belichtungszeit, trocken normiert, EIScell;  $\lambda_M = 4$ ,  $\lambda_L = 4$ ,  $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$

Beide Messzellen werden mit den durchschnittlichen Stromdichten 50, 150 und  $300 \text{ mA/cm}^2$  belastet, wobei einmal die Luftzahl und einmal der Luftmengenstrom konstant gehalten wird. Die jeweils geltenden Lambdawerte für Luft und Methanol sind in den Abbildungsbeschriftungen angegeben. In Abbildung 5.12 sind charakteristische Neutronenradiogramme

und die zugehörigen Stromdichteverteilungen bei konstanter Luftzahl nach etwa einer Stunde Messzeit zusammengestellt. Hydrophobe Kathodenkanäle führen im Vergleich zu hydrophilen bei allen drei Stromdichten zu größeren Flüssigkeitsansammlungen, verbunden mit einer gehemmten Sauerstoffversorgung. Besonders die Stromdichteverteilungen bei  $50 \text{ mA/cm}^2$  verdeutlichen die inhomogene Sauerstoffversorgung bei hydrophoben Kanälen, die negative Stromdichten zur Folge hat. Wie Abbildung 5.13 verdeutlicht, variieren die Lage und die Intensität der negativen Stromdichten mit der Zeit. Bei hydrophilen Kanälen ist die Versorgung homogener und alle Segmentstromdichten sind positiv.

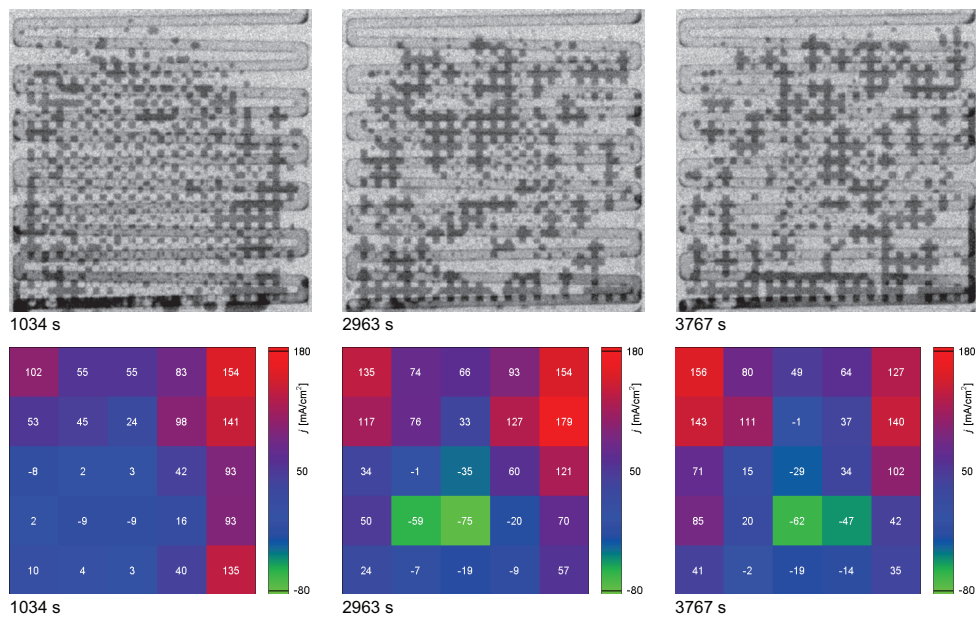


Abbildung 5.13: Zeitabhängigkeit der Segmentstromdichten bei hydrophoben Kanaloberflächen im Strömungsverteiler K18G; MEA 5, 50- $\mu\text{m}$ -Lithiumfluorid-Szintillator, 10 s Belichtungszeit, trocken normiert, EISCell;  $j = 50 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\lambda_M = 4$ ,  $\lambda_L = 4$ ,  $T = 70^\circ\text{C}$

Wird der Luftmengenstrom konstant gehalten, ergeben sich bei  $50$  und  $150 \text{ mA/cm}^2$  kleinere Wasseransammlungen und damit geringere Beeinträchtigungen der Sauerstoffversorgung, die sich nur noch im unteren Zellbereich zeigen (Abbildung 5.14).

Auch bei der Leistungsdichte und der kathodenseitigen Druckdifferenz zeigt sich der Einfluss der unterschiedlichen Oberflächeneigenschaften. Tabelle 5.1 enthält die über eine halbe Stunde gemittelten Messdaten der verschiedenen Zustände. Bei konstanter Luftzahl zeigen die hydrophoben gegenüber den hydrophilen Kathodenkanälen stark schwankende Leistungsdichten mit verringerten Durchschnittswerten. Bei konstantem Luftmengenstrom nehmen sowohl die Schwankungen als auch der durchschnittliche Leistungsrückgang mit der durchschnittlichen Stromdichte ab. Den größeren Flüssigkeitsmengen entsprechend ergeben sich in den hydrophoben Kanälen größere Druckverluste.

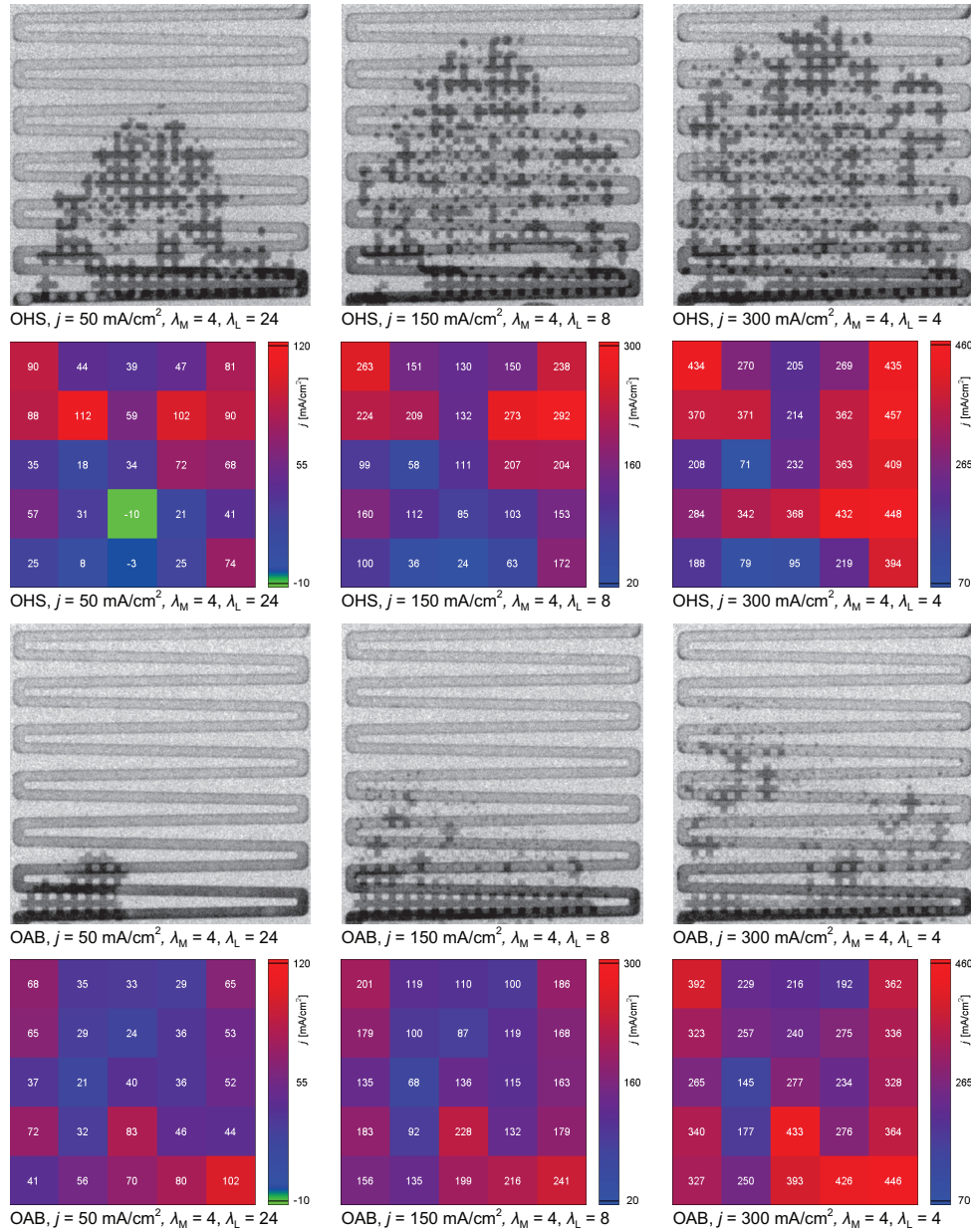


Abbildung 5.14: Einfluss der Oberflächeneigenschaften im Strömungsverteiler K18G bei konstantem Luftmengenstrom; OHS: Kathodenkanäle behandelt mit Nano Holz & Stein Versiegelung, MEA 5, OAB: Kathodenkanäle behandelt mit nanostatic Autoglas Antibeschlag, MEA 6; 50- $\mu\text{m}$ -Lithiumfluorid-Szintillator, 10 s Belichtungszeit, trocken normiert, EIScell;  $T = 70^\circ\text{C}$

Tabelle 5.1: Messwerte des Strömungsverteilers K18G in Abhängigkeit von den Oberflächeneigenschaften; OHS: Oberfläche behandelt mit Nano Holz & Stein Versiegelung, OAB: Oberfläche behandelt mit nanostatic Autoglas Antibeschlag; Werte jeweils gemittelt über den Zeitraum 1860 bis 3660 s nach dem Messbeginn

$j$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$\lambda_L$	$\bar{P}_{\text{OHS}}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$\bar{P}_{\text{OAB}}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$\bar{\Delta p}_{\text{OHS}}$ [mbar]	$\bar{\Delta p}_{\text{OAB}}$ [mbar]
50	4	18	25	1,0	0,3
150	4	49	61	1,5	1,0
300	4	10	82	2,2	1,4
50	24	27	26	1,5	0,9
150	8	54	63	1,8	1,2

Für Untersuchungen im Anwendungsmaßstab werden vier Messzellen mit dem Design SZ315F eingesetzt. Die Strömungsverteilergeometrien A315 und K315K15 der Zellen 1 und 2 entsprechen den Geometrien des Horizontalkommissionierer-Stacks. Die Zellen 3 und 4 werden mit den Strömungsverteilern A315 und K315G10 ausgerüstet. Die Kathoden-Strömungsverteiler aller vier Zellen werden jeweils halbseitig hydrophobiert beziehungsweise mit KLINGERflon-Spray hydrophiliert, so dass je Strömungsverteiler die Oberflächeneigenschaften der Kanäle nur in einer Zellhälfte verändert werden. In den Radiogrammen und Stromdichteverteilungen erscheinen jeweils die behandelten Hälften auf der linken und die unbehandelten Hälften auf der rechten Seite. Die Messzellen werden mit den durchschnittlichen Stromdichten 50, 150 und 250 mA/cm<sup>2</sup> belastet und entsprechend den Lambdawerten 8, 4 und 2 für Luft und 4 für Methanol versorgt.

Um die gesamte Zellfläche gleichzeitig untersuchen zu können, wird die Neutronenstrahlung, wie in Unterkapitel 4.4.1 beschrieben, aufgeweitet. Abbildung 5.15 zeigt das resultierende Strahlprofil.

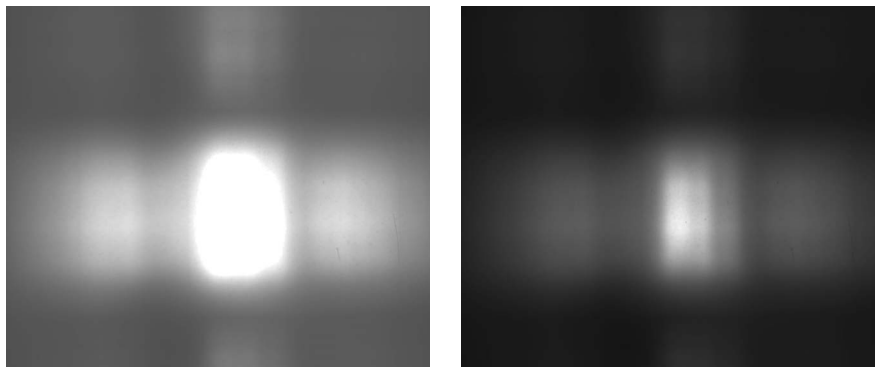


Abbildung 5.15: Strahlprofil bei Aufweitung der Neutronenstrahlung; verschiedene Helligkeiten

Entsprechend der Intensitätsverteilung ergibt sich eine ortsabhängige Qualität der Neutronenradiogramme. Deshalb und aufgrund einer speziellen Bearbeitung ist lediglich eine qualitative Interpretation der Flüssigkeitsverteilung möglich. Abbildung 5.16 zeigt

charakteristische Neutronenradiogramme aller vier Messzellen im Überblick, exemplarisch bei der durchschnittlichen Stromdichte  $150 \text{ mA/cm}^2$  und der Luftzahl 4.

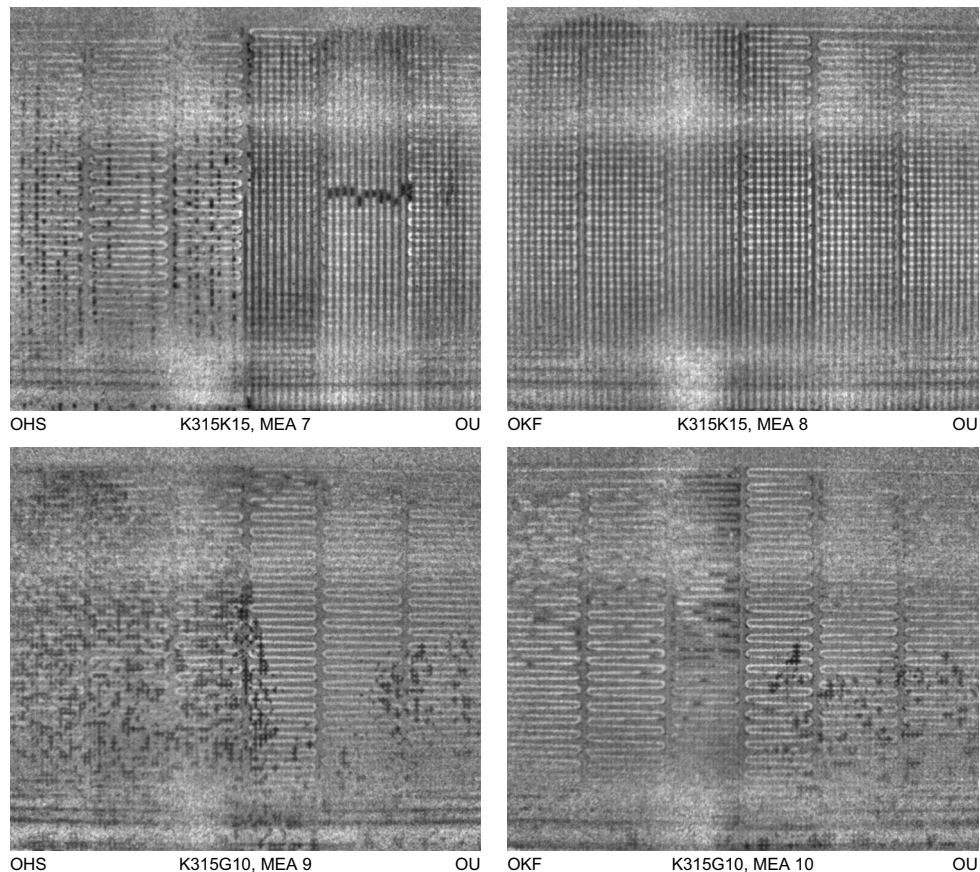


Abbildung 5.16: Einfluss der Oberflächeneigenschaften im Zelldesign SZ315F; Kathodenkanäle jeweils halbseitig behandelt; OU: unbehandelt, OHS: behandelt mit Nano Holz & Stein Versiegelung, OKF: behandelt mit KLINGERflon-Spray; 400- $\mu\text{m}$ -Lithiumfluorid-Szintillator, 10 s Belichtungszeit, trocken normiert, EIScell;  $j = 150 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\lambda_M = 4$ ,  $\lambda_L = 4$ ,  $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$

Im Strömungsverteiler K315K15 führen hydrophobe Kanaloberflächen zu einer deutlich anderen Wasserverteilung als unbehandelte. Abbildung 5.17 zeigt vergrößerte Ausschnitte aus verschiedenen Bereichen des zugehörigen Radiogramms. Der Ausschnitt unmittelbar unterhalb der Bildmitte zeigt die Wasserverteilung bei hydrophoben und unbehandelten Kathodenkanälen im Vergleich. In hydrophoben Kanälen bilden sich in vielen Kanälen Tropfen, deren Breite mit der Breite der Kanäle übereinstimmt. Die Stege im zugehörigen Bereich treten in dem trocken normierten Radiogramm nicht hervor. In unbehandelten Kanälen zeigen sich nur sehr viel kleinere Tropfen. Die Stege zeichnen sich hier als vertikale dunkle Linien ab, was eine Wasseraufnahme der Stege anzeigt. Eine eindeutige Korrelation zwischen den Oberflächeneigenschaften der Kanäle und der Stromdichteverteilung findet sich bei dieser Messzelle nicht. Häufig sind die Stromdichten in der rechten Zelhälfte höher als in der linken, zum Zeitpunkt des gezeigten Radiogramms ist es umgekehrt.



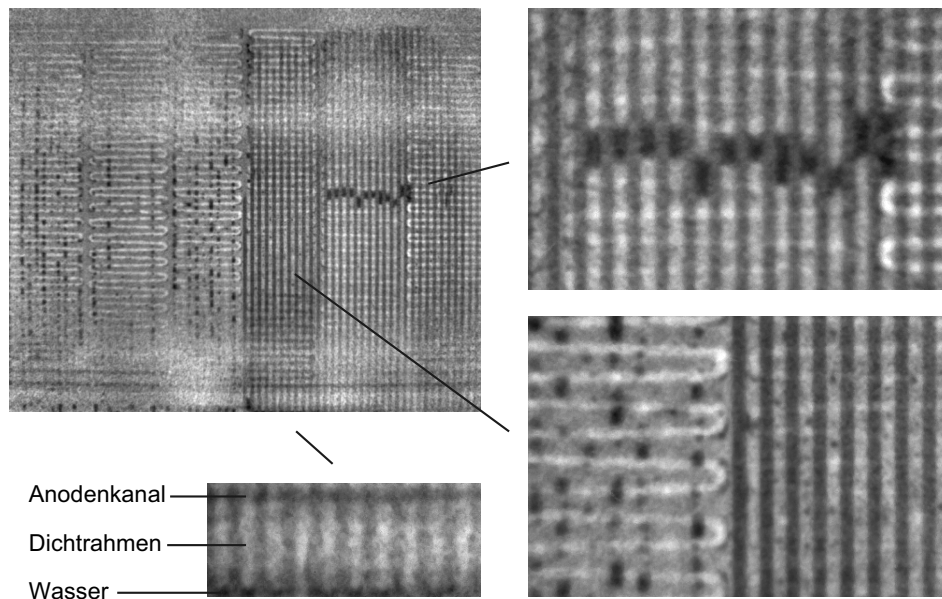


Abbildung 5.17: Einfluss hydrophober Oberflächeneigenschaften im Strömungsverteiler K315K15; vollständiges Radiogramm und vergrößerte Ausschnitte; Kathodenkanäle linksseitig behandelt mit Nano Holz & Stein Versiegelung, rechtsseitig unbehandelt; MEA 7; 400- $\mu\text{m}$ -Lithiumfluorid-Szintillator, 10 s Belichtungszeit, trocken normiert, EIScell;  $j = 150 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\lambda_M = 4$ ,  $\lambda_L = 4$ ,  $T = 70^\circ \text{C}$

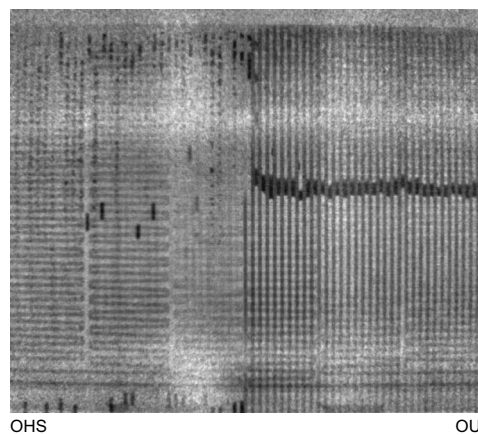


Abbildung 5.18: Bifunktionaler Modus bei halbseitig hydrophoben Oberflächen im Strömungsverteiler K315K15; OU: unbehandelt, OHS: behandelt mit Nano Holz & Stein Versiegelung, MEA 7; 400- $\mu\text{m}$ -Lithiumfluorid-Szintillator, 10 s Belichtungszeit, trocken normiert, EIScell;  $j = 10 \text{ mA/cm}^2$ ;  $\lambda_M = 100$ ,  $\lambda_L = 6$ ,  $T = 70^\circ \text{C}$

Gründe dafür können in Wasseransammlungen an besonderen Positionen im Bereich der unbehandelten Kanäle gesehen werden, die in den beiden übrigen Bildausschnitten wiedergegeben werden. Der Ausschnitt des unteren Bildrands zeigt den untersten Anodenkanal und den Bereich des Dichtrahmens. Unmittelbar am unteren Rand befindet sich Wasser in den Kanälen, das die Durchströmung behindert. Der Ausschnitt der Mitte der rechten Zelhälfte zeigt eine nahezu horizontale Anordnung von Wasser in benachbarten Kanälen. Sie befindet sich in der Höhe eines horizontalen Klebestreifens, der die Stege des Strömungs-

verteilers mit der Rückwand verbindet. Die Menge des Wassers in dieser Anordnung hängt von den Messbedingungen ab. Bei einigen Betriebspunkten zeigt sich der horizontale Streifen nicht, bei anderen dagegen verstärkt. In Abbildung 5.18 ist die maximale Ausprägung im bifunktionalen Modus dargestellt. Zum Zeitpunkt des Radiogramms ist die durchschnittliche Stromdichte in der rechten Zelhälfte geringer als in der linken. Bei allen untersuchten Betriebspunkten bleiben die Wasseransammlungen in Höhe des Klebestreifens auf den Bereich der unbehandelten Kanäle beschränkt.

Im Gegensatz zu hydrophoben und unbehandelten Kanälen kann zwischen hydrophilen und unbehandelten Kanälen im Strömungsverteiler K315K15 kein unterschiedlicher Einfluss nachgewiesen werden. Abbildung 5.19 zeigt jeweils den Bereich unmittelbar unterhalb der Zellmitte der Zellen 1 und 2.

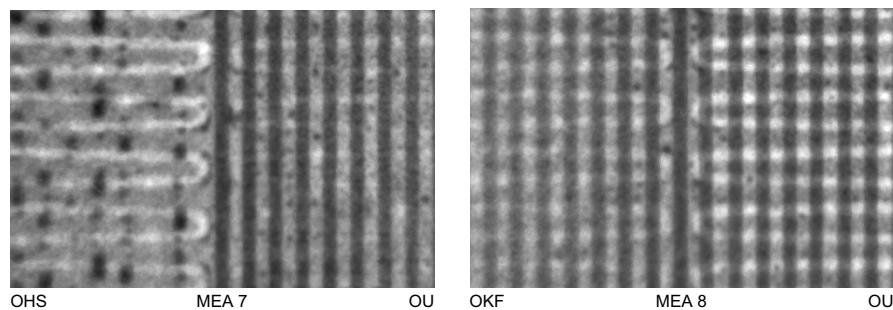


Abbildung 5.19: Einfluss hydrophober und hydrophiler Oberflächeneigenschaften im Strömungsverteiler K315K15; Kathodenkanäle jeweils halbseitig behandelt; OU: unbehandelt, OHS: behandelt mit Nano Holz & Stein Versiegelung, OKF: behandelt mit KLINGERflon-Spray; 400- $\mu\text{m}$ -Lithiumfluorid-Szintillator, 10 s Belichtungszeit, trockennormiert, EIScell;  $j = 150 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\lambda_M = 4$ ,  $\lambda_L = 4$ ,  $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$

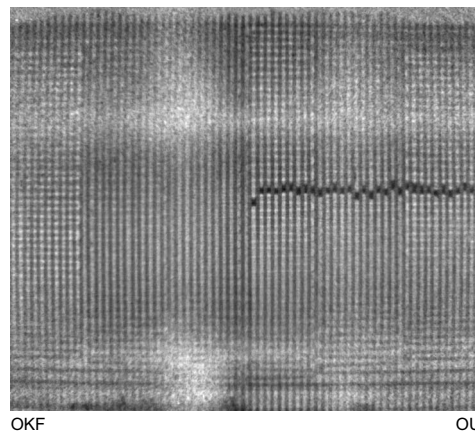


Abbildung 5.20: Bifunktionaler Modus bei halbseitig hydrophilen Oberflächen im Strömungsverteiler K315K15; OU: unbehandelt, OKF: behandelt mit KLINGERflon-Spray; MEA 8; 400- $\mu\text{m}$ -Lithiumfluorid-Szintillator, 10 s Belichtungszeit, trockennormiert, EIScell;  $j = 10 \text{ mA/cm}^2$ ;  $\lambda_M = 100$ ,  $\lambda_L = 6$ ,  $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$

Sowohl im Bereich der unbehandelten als auch der hydrophilen Kanäle nehmen die Stege Wasser auf und in den Kanälen bilden sich nur kleine Tropfen. In beiden Zelhälften kommt Wasser in den Kanälen am unteren Bildrand vor. Die Stromdichteverteilung liefert keinen Hinweis auf einen Vorteil unbehandelter oder hydrophiler Kanäle. Auch hier zeigt sich bei

einigen Betriebspunkten Wasser in Höhe des Klebestreifens, vor allem im bifunktionalen Modus (Abbildung 5.20). Wieder bleibt die horizontale Wasseranordnung auf den Bereich der unbehandelten Kanäle beschränkt, verbunden mit einer geringeren durchschnittlichen Stromdichte in der rechten Zelhälfte.

Im Strömungsverteiler K315G10 der Zelle 3 bilden sich bei den untersuchten Betriebspunkten größere Wasseransammlungen im Bereich der hydrophoben Oberfläche. Neben dem Einfluss auf die Stromdichteverteilung hat die Wasserverteilung auch einen Einfluss auf die Temperaturverteilung, der in dieser Zelle besonders deutlich wird. Abbildung 5.21 zeigt exemplarisch für die Stromdichten 50, 150 und 250 mA/cm<sup>2</sup> und die Luftzahl 4 charakteristische Neutronenradiogramme und die zugehörigen Stromdichte- und Temperaturverteilungen.

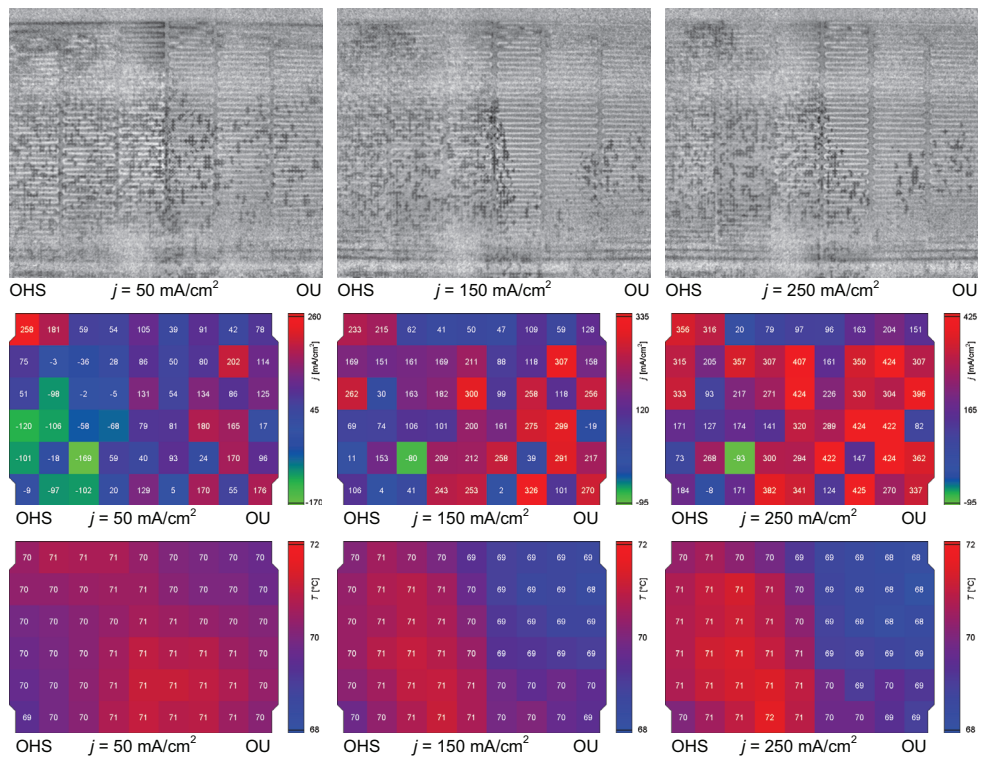


Abbildung 5.21: Einfluss hydrophober Oberflächeneigenschaften im Strömungsverteiler K315G10; Kathodenkanäle jeweils halbseitig behandelt; OU: unbehandelt, OHS: behandelt mit Nano Holz & Stein Versiegelung; MEA 9; 400- $\mu\text{m}$ -Lithiumfluorid-Szintillator, 10 s Belichtungszeit, trocken normiert, EISCell;  $\lambda_M = 4$ ,  $\lambda_L = 4$ ,  $T = 70^\circ\text{C}$

Bei 50 mA/cm<sup>2</sup> bilden sich in einem Großteil der linken Zelhälfte negative Segmentstromdichten aus. Die Temperaturverteilung spiegelt die unterschiedliche Wasserverteilung der beiden Zelhälften ebenfalls wider. In der linken Hälfte ist die Temperatur im oberen Bereich erhöht, in der rechten Hälfte im unteren. Bei den Stromdichten 150 und 250 mA/cm<sup>2</sup> ist die durchschnittliche Temperatur der linken Hälfte höher als die der rechten, wobei die Temperatur in der rechten Hälfte von oben nach unten leicht ansteigt. Zu Beginn der Messungen ist die durchschnittliche Temperatur beider Zelhälften jeweils ausgeglichen. Eine



mögliche Erklärung der beobachteten Temperaturverteilungen liegt im besonderen Zusammenspiel der Luftdurchströmung und des Zellbetriebs. Durch die höhere Wassermenge in der linken Zelhälfte wird der Luftstrom dort stärker behindert als in der rechten, so dass ein größerer Anteil des Luftmengenstroms die rechte Hälfte versorgt. Die geringe Strömungsgeschwindigkeit in der linken Hälfte ermöglicht erhöhte Temperaturen in dem Bereich, der in etwa mit dem Gebiet korreliert, in dem die gewöhnliche exotherme Brennstoffzellenreaktion stattfindet. Zusätzlich ist in diesem Gebiet mit einer Wärmeentwicklung durch die Oxidation von permeiertem Methanol zu rechnen. In dem darunter liegenden Bereich läuft die endotherme Reaktion des elektrolytischen Betriebs ab. Die geringe Strömungsgeschwindigkeit und der elektrolytische Betrieb sprechen dafür, dass dort die Sauerstoffkonzentration kaum noch zur Oxidation von permeiertem Methanol und damit zur Wärmeentwicklung ausreicht. Im oberen Teil der rechten Zelhälfte verhindert der kühlende Einfluss der Luftströmung durch die geringere Lufttemperatur und eine erhöhte Aufnahme gasförmigen Wassers einen Temperaturanstieg. Erst in einiger Entfernung vom Lufteintritt überwiegt die Wärmeentwicklung durch die ablaufenden Reaktionen. Bei den Stromdichten  $150 \text{ mA/cm}^2$  und  $250 \text{ mA/cm}^2$  ist der Luftmengenstrom um den Faktor 3 beziehungsweise 5 höher als bei der Stromdichte  $50 \text{ mA/cm}^2$  und die kühlende Wirkung der Luftströmung nimmt in der rechten Zelhälfte zu. Die häufig zu den Außenseiten, besonders zu den Ecken hin abnehmende Temperatur ist mit der verstärkten Wärmeabgabe der Messzelle an den äußeren Oberflächen zu erklären.

Eine hydrophile Oberfläche verbessert den Wasseraustrag im Strömungsverteiler K315G10 im Vergleich zu einer unbehandelten Oberfläche. Während kaum Wasser im Bereich der hydrophilen Oberfläche sichtbar ist, zeigt sich im Bereich der unbehandelten Oberfläche je nach Betriebspunkt eine verschieden große Wassermenge. Besonders deutlich ist der Zusammenhang zwischen der Wassermenge und der Luftzahl. Abbildung 5.22 vergleicht charakteristische Radiogramme bei der durchschnittlichen Stromdichte  $150 \text{ mA/cm}^2$  und den Luftzahlen 8, 4 und 2.

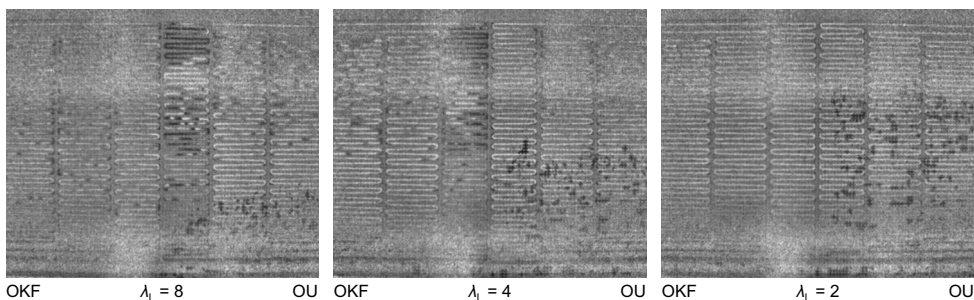


Abbildung 5.22: Einfluss hydrophiler Oberflächeneigenschaften im Strömungsverteiler K315G10; Kathodenkanäle jeweils halbseitig behandelt; OU: unbehandelt, OKF: behandelt mit KLINGERflon-Spray; MEA 10; 400- $\mu\text{m}$ -Lithiumfluorid-Szintillator, 10 s Belichtungszeit, trocken normiert, EIScell;  $j = 150 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\lambda_M = 4$ ,  $T = 70^\circ \text{C}$

Mit abnehmender Luftzahl verschiebt sich die Höhe, ab der Wasser im Bereich der unbehandelten Oberfläche auftritt, nach oben. Ein nachweisbarer Einfluss auf die Stromdichteverteilung findet sich bei den gezeigten Betriebspunkten nicht.

Für die Untersuchungen unter seitlicher Blickrichtung mit dem Zelldesign IZ11S werden drei Zellen mit den Strömungsverteilern A11 und K11K und eine Zelle mit den Strömungsver-

teilern A11 und K11G ausgerüstet. Die Kathodenkanäle von Zelle 1 bleiben unbehandelt, die von Zelle 2 werden hydrophobiert und die von Zelle 3 werden mit KLINGERflon-Spray hydrophiliert. Die Oberfläche der Gitterstruktur von Zelle 4 wird nicht verändert. Abbildung 5.23 zeigt das strahlnormierte Radiogramm einer Messzelle mit den Strömungsverteilern A11 und K11K und einen vergrößerten Ausschnitt der inneren Zellkomponenten.

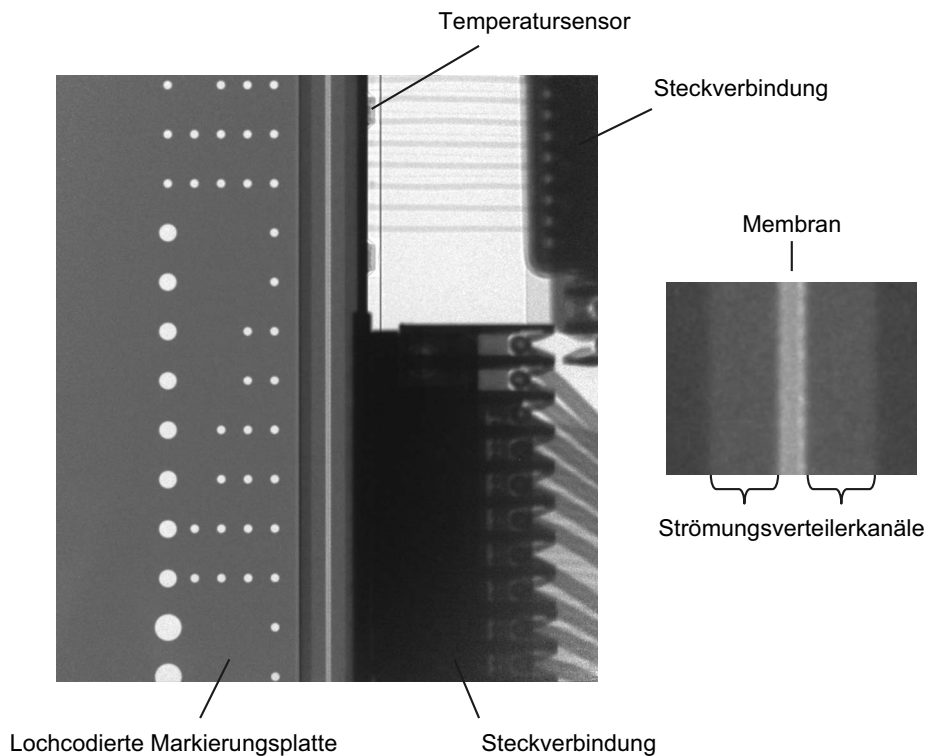


Abbildung 5.23: Strahlnormiertes Radiogramm einer Messzelle des Designs IZ11S;  
links: vollständiges Radiogramm, rechts: vergrößerter Ausschnitt

Der Spalt zwischen den beiden Strömungsverteilern tritt als helle vertikale Linie hervor, die Membran erscheint in der Mitte dieser Linie. Innerhalb der Strömungsverteiler zeichnen sich die Kanäle ab. Die lochcodierte Markierungsplatte ermöglicht die eindeutige Zuordnung des sichtbaren Bereichs (siehe auch Abbildung 4.22 in Unterkapitel 4.1.2). Bei dem verwendeten Kameraaufbau erstreckt sich dieser über die Höhe der Segmentzeilen 13 bis 25, das heißt, er beginnt anderthalb Segmentzeilen oberhalb der Zellmitte und endet zwei Segmentzeilen oberhalb des unteren Endes der Elektrodenfläche. Im rechten Bildteil zeigen sich jeweils zwei Temperatursensoren und Steckverbindungen der Platine.

Die drei verschiedenen Oberflächeneigenschaften der Kanalstrukturen bewirken signifikante Unterschiede im Wasseraustrag. Abbildung 5.24 zeigt beispielhaft Aufnahmen bei der Stromdichte  $150 \text{ mA/cm}^2$  und der Luftzahl 4.

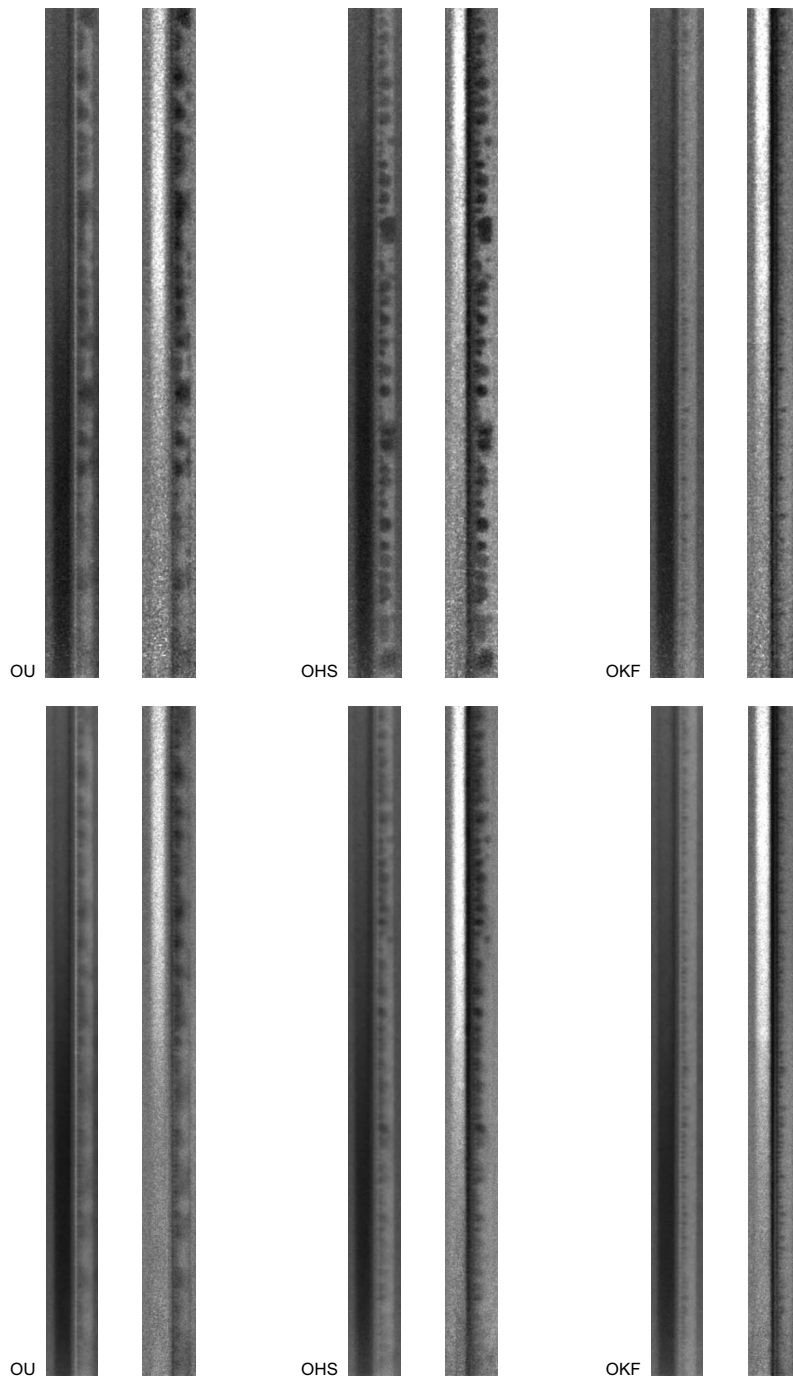


Abbildung 5.24: Einfluss der Oberflächeneigenschaften auf den Wasseraustrag im Zelldesign IZ11S; Behandlung der Kathodenkanäle: OU: unbehandelt, MEA 11, OHS: behandelt mit Nano Holz & Stein Versiegelung, MEA 12, OKF: behandelt mit KLINGERflon-Spray, MEA 13; oben: gemittelt über 50 Sekunden, unten: gemittelt über 30 Minuten, jeweils links: strahlnormiert, jeweils rechts: nassnormiert; 50- $\mu\text{m}$ -Lithiumfluorid-Szintillator, EIScell;  $j = 150 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\lambda_M = 4$ ,  $\lambda_L = 4$ ,  $T = 70^\circ\text{C}$

Um die Qualität zu verbessern, werden mehrere Radiogramme mit Hilfe eines dreidimensionalen Medianfilters zusammengefasst und weiter bearbeitet. Der umspannte Zeitraum beträgt bei den oberen Aufnahmen der Abbildung 50 Sekunden und bei den unteren 30 Minuten. Jeweils links befindet sich eine strahlnormierte Darstellung, bei der die Kanalrückwände besser erkennbar sind, und rechts eine nassnormierte, bei der die Veränderungen der Wasserdicke gegenüber dem Referenzbild mit geflutetem Anoden-Strömungsverteiler deutlich werden. Das Intensitätsmaximum der Strahlung liegt oberhalb der Zellmitte, weshalb die Qualität vor allem im unteren Bereich nachlässt. Die Flüssigkeitsverteilung über der gesamten Höhe des Bildbereichs ist daher nur qualitativ zu bewerten.

Zu Beginn der Messungen sind die Kathodenkanäle jeweils trocken. Bei unbehandelten Kanaloberflächen setzt im Anschluss die Bildung von Tropfen aus der GDL heraus ein. Im unteren Teil wird zusätzlich eine Tropfenbildung an der Kanalrückwand beobachtet. Die Tropfen wachsen an und schließen sich mit benachbarten und Tropfen auf der Rückwand zusammen. Meist wachsen die Tropfen im unteren Bereich schneller und werden häufiger ausgetragen als diejenigen weiter oben. Löst sich ein Tropfen, werden alle darunter liegenden Tropfen, die mit dem abfließenden Tropfen in Kontakt kommen, ebenfalls ausgetragen. Der dargestellte Zeitraum von 50 Sekunden zeigt eine überdurchschnittliche Wassermenge, die sich nach dem Austrag von Tropfen deutlich verringert. In der 30 Minuten umfassenden Darstellung wird deutlich, dass die Tropfen bevorzugt an den gleichen Orten entstehen. Bei hydrophoben Kanälen bilden sich ebenfalls Tropfen an der GDL, diese schließen sich aber seltener zusammen. An der Kanalrückwand zeigt sich weniger Wasser und die Oberfläche wird kaum benetzt. Auch hier zeigt die obere Darstellung eine überdurchschnittliche Wassermenge. Wieder entstehen die Wassertropfen bevorzugt an den gleichen Orten und werden im unteren Bereich häufiger ausgetragen. Hydrophile Kanaloberflächen verbessern den Wasseraustrag deutlich. Zunächst bilden sich auf der GDL und der Rückwand Tropfen ohne scharfe Konturen, die sich rasch vereinigen und zügig abfließen. Die Kanaloberflächen werden benetzt und an der Kanalrückwand zeigt sich, vor allem im unteren Bereich, ein durchgängiger Wasserfilm. Nachfolgend entstehen nur noch kleine Tropfen, die bei Kontakt von den Oberflächen der Kanalwände aufgenommen werden. In vergrößerten Ausschnitten der 30 Minuten umfassenden Aufnahmen zeichnet sich die geordnete Struktur der kathodenseitigen GDL ab (Abbildung 5.25). Besonders im Fall der hydrophilen Kanäle zeigt sich, dass die Orte der Entstehung von Wassertropfen an der GDL mit den Abmessungen der Gewebefaserbündel korrelieren (siehe auch Abbildung 4.24 in Unterkapitel 4.2.1).

Die Unterschiede im Betriebsverhalten werden im zeitlichen Verlauf der Leistungsdichte und der kathodenseitigen Druckdifferenz ersichtlich, der in Abbildung 5.26 jeweils für die durchschnittlichen Stromdichten 50, 150 und 300 mA/cm<sup>2</sup> dargestellt ist. Unbehandelte Kathodenkanäle führen bei 50 mA/cm<sup>2</sup> zu Schwankungen der Leistungsdichte, die über die messtechnisch bedingten Schwankungen hinausgehen. Der Druckdifferenzverlauf weist immer dann Spitzen auf, wenn ein Tropfen den Kathoden-Strömungsverteiler über das Versorgungsröhrchen verlässt und die aus diesem Grund erhöhte Druckdifferenz währenddessen erfasst wird. Meist steigt die Druckdifferenz vor dem Tropfenaustrag an. Bei 150 mA/cm<sup>2</sup> nehmen die Schwankungen der Leistungsdichte und auch die Frequenz der Druckdifferenzanstiege zu. Diese Frequenz steigt bei 300 mA/cm<sup>2</sup> weiter an, die Leistungsdichte wird hingegen nur vereinzelt beeinträchtigt. Kathodenkanäle mit hydrophoben Oberflächen führen bei allen drei Stromdichten zu einem noch instabileren Betrieb.

## 5 Untersuchungen zum Wasseraustrag

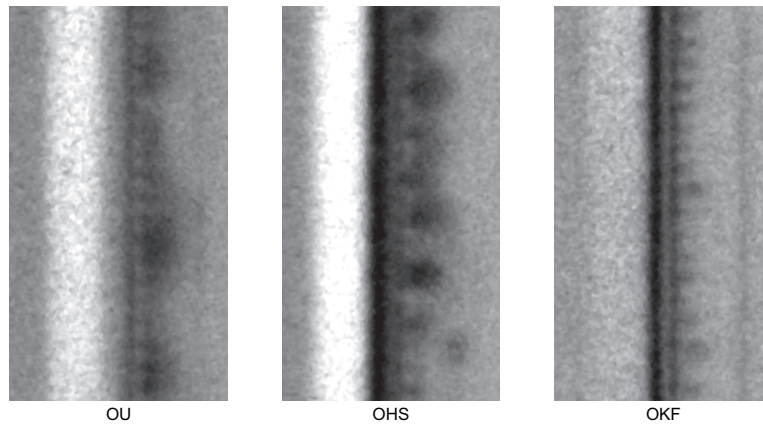


Abbildung 5.25: Einfluss der Kathodengewebsstruktur auf die Tropfenbildung; vergrößerte Ausschnitte aus Abbildung 5.24; Behandlung der Kathodenkanäle: OU: unbehandelt, MEA 11, OHS: behandelt mit Nano Holz & Stein Versiegelung, MEA 12, OKF: behandelt mit KLINGERflon-Spray, MEA 13; gemittelt über 30 Minuten, nassnormiert; 50- $\mu\text{m}$ -Lithiumfluorid-Szintillator, EIScell;  $j = 150 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\lambda_M = 4$ ,  $\lambda_L = 4$ ,  $T = 70^\circ\text{C}$

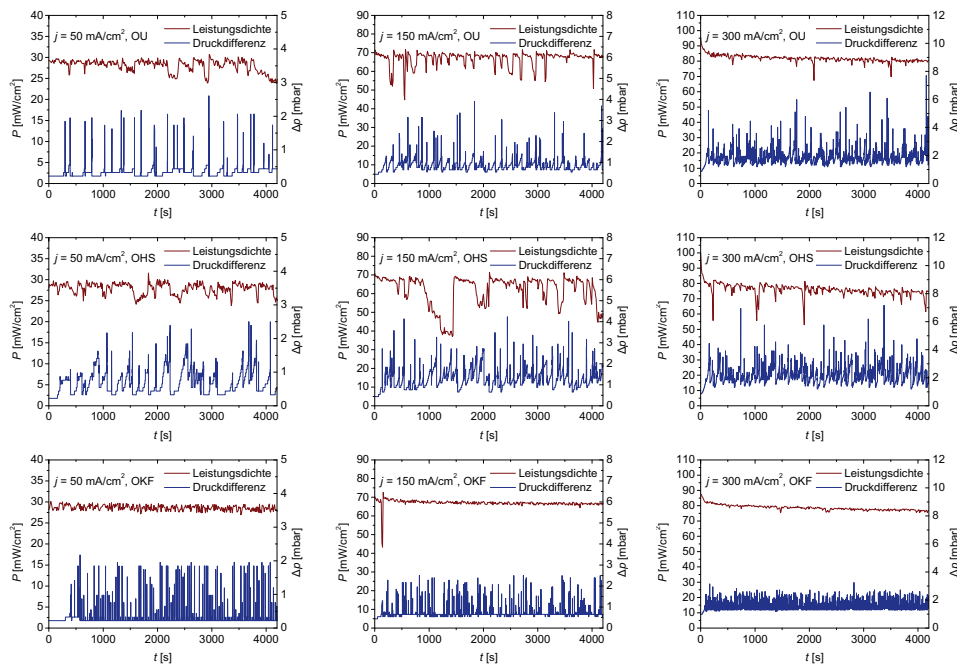


Abbildung 5.26: Einfluss der Oberflächeneigenschaften auf das Betriebsverhalten im Zelldesign IZ11S; Behandlung der Kathodenkanäle: OU: unbehandelt, MEA 11, OHS: behandelt mit Nano Holz & Stein Versiegelung, MEA 12, OKF: behandelt mit KLINGERflon-Spray, MEA 13, EIScell;  $\lambda_M = 4$ ,  $\lambda_L = 4$ ,  $T = 70^\circ\text{C}$

Die Schwankungen der Leistungsdichte sind besonders bei den Stromdichten 150 und 300  $\text{mA/cm}^2$  ausgeprägter, die Druckanstiege bei 50 und 150  $\text{mA/cm}^2$ . Hydrophile Oberflächeneigenschaften zeigen das stabilste Betriebsverhalten. Bis auf einen Einbruch zu Beginn der Messung bei 150  $\text{mA/cm}^2$  sind die Schwankungen der Leistungsdichte mit messtechnisch bedingten Schwankungen zu erklären. Der genannte Einbruch der Leistungsdichte fällt mit einem kurzzeitigen Anstieg der Druckdifferenz zusammen. Auch zu Beginn der

Messung bei  $50 \text{ mA/cm}^2$  zeigt sich vorübergehend ein leichter Druckdifferenzanstieg, der bei der erstmaligen Benetzung der trockenen Kanaloberflächen auftritt. Insgesamt zeugen die im Vergleich wesentlich zahlreicheren Druckdifferenzspitzen von einem gleichmäßigeren Austrag der Wassertropfen. Tabelle 5.2 enthält die Durchschnittswerte der Druckdifferenz. Hydrophobe Kathodenkanäle liefern die höchsten und hydrophile die geringsten Durchschnittswerte. Die Werte der unbehandelten Kanaloberflächen liegen jeweils dazwischen. Mit der Stromdichte und dem Luftmengenstrom nehmen die Unterschiede der durchschnittlichen Druckdifferenz im Verhältnis zueinander ab.

Tabelle 5.2: Druckdifferenz des Strömungsverteilers K11K in Abhängigkeit von den Oberflächeneigenschaften; OU: unbehandelte Oberfläche, MEA 11, OHS: Oberfläche behandelt mit Nano Holz & Stein Versiegelung, MEA 12, OKF: Oberfläche behandelt mit KLINGERflon-Spray, MEA 13, EIScell; Werte jeweils gemittelt über den Zeitraum 1860 bis 3660 s nach Messbeginn;  $\lambda_M = 4$ ,  $\lambda_L = 4$ ,  $T = 70 \text{ °C}$

$j$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$\overline{\Delta p}_{\text{OU}}$ [mbar]	$\overline{\Delta p}_{\text{OHS}}$ [mbar]	$\overline{\Delta p}_{\text{OKF}}$ [mbar]
50	0,3	0,7	0,2
150	0,8	1,3	0,7
300	1,7	2,0	1,5

Die vierte Messzelle mit dem Kathoden-Strömungsverteiler K11G wird mit einem anderen Kameraaufbau untersucht, bei dem das Zusammenfassen mehrerer Radiogramme zur Qualitätssteigerung nicht erforderlich ist. Die höhere zeitliche Auflösung ermöglicht es, die kathodenseitige Druckdifferenz mit der Wassermenge in den Kathodenkanälen präziser zu korrelieren. Abbildung 5.27 zeigt den zeitlichen Verlauf der Leistungsdichte und der Druckdifferenz in einem Diagramm sowie Ausschnitte der korrespondierenden Radiogramme von sechs Zeitpunkten, die in dem Diagramm durch vertikale Linien gekennzeichnet sind. Die Radiogrammausschnitte umfassen den Bereich in Höhe der Segmentzeilen 19 bis 23, das heißt einen Teil der unteren Zellhälfte. Sie sind oben strahlnormiert und unten nassnormiert dargestellt. Zu Beginn der Messung ist der Kathoden-Strömungsverteiler trocken und die Druckdifferenz besitzt ihren niedrigsten Wert. Bevorzugt an den Seitenflächen der Würfel entwickeln sich Tropfen und die Druckdifferenz steigt kontinuierlich an. Ausgehend von der GDL erreichen die Tropfen die Rückwand der Kanäle. Schließlich ist die Wassermenge maximal. Mit dem schlagartigen Austrag eines Großteils des Wassers fällt die Druckdifferenz ab. Nachfolgend wiederholen sich die Vorgänge des Tropfenwachstums und des Wasser-austrags, wobei die Oberflächen der Würfel und der Rückwand teilweise benetzt bleiben. Die maximale Wassermenge wird kaum mehr erreicht.

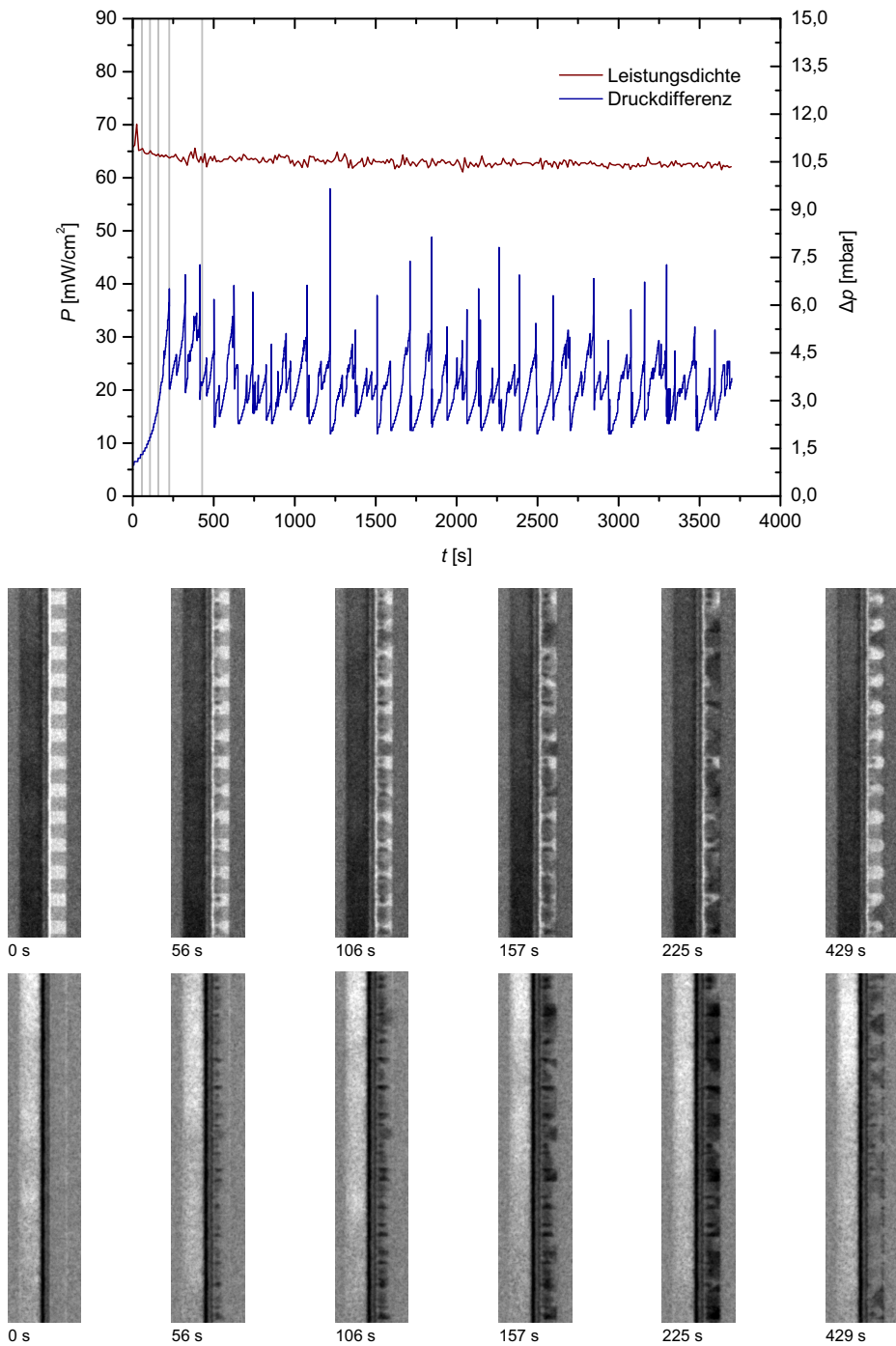


Abbildung 5.27: Wasserverteilung in der Strömungsverteilergeometrie K11G;  
Radiogramme oben: strahlnormiert, unten: nassnormiert; MEA 14, 50- $\mu$ m-Lithiumfluorid-Szintillator, 10 s Be-  
lichtungszeit, ElSCell;  $j = 150 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\lambda_M = 4$ ,  $\lambda_L = 4$ ,  $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$

## 5.2 Synchrotronradiographie

Die synchrotronradiographischen Messungen werden mit den beiden Zelldesigns QZ18SRF und EZ12SRS unter frontaler beziehungsweise seitlicher Blickrichtung und unter Verwendung des EIScells durchgeführt. In beiden Fällen wird jeweils die untere Aussparung durchstrahlt (siehe Abbildung 4.11 und Abbildung 4.14 in Unterkapitel 4.1.2). Die Messzellen werden mit der durchschnittlichen Stromdichte  $150 \text{ mA/cm}^2$  belastet, die Lambdawerte für Luft und Methanol betragen 4. Entsprechend der verschiedenen Strömungsverteilergeometrien unterscheidet sich der zeitliche Verlauf der Leistungsdichte und der kathodenseitigen Druckdifferenz beider Zellen, er ist in Abbildung 5.28 dargestellt.

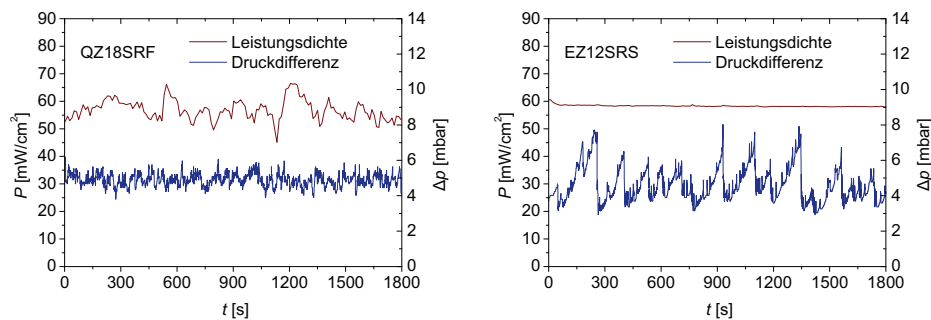


Abbildung 5.28: Betriebsverhalten von Messzellen der Designs QZ18SRF und EZ12SRS; links: Zelldesign QZ18SRF mit Anoden-Strömungsverteiler A18K und Kathoden-Strömungsverteiler K18K1504, MEA 15, rechts: Zelldesign EZ12SRS mit Anoden-Strömungsverteiler A12 und Kathoden-Strömungsverteiler K12, MEA 16;  $j = 150 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\lambda_M = 4$ ,  $\lambda_L = 4$ ,  $T = 70^\circ \text{C}$

Im Zelldesign QZ18SRF stellt sich ein instabiler Betrieb mit schwankender Leistungsdichte ein. Die Schwankungen der Druckdifferenz deuten auf variierende Wassermengen in den Kathodenkanälen hin, die den Kanalquerschnitt reduzieren und die Sauerstoffversorgung beeinträchtigen. Im Zelldesign EZ12SRS zeigen sich ausgeprägte Anstiege der Druckdifferenz, gefolgt von abrupten Rückgängen. Auch wenn die Änderungen des Kanalquerschnitts hier im Vergleich gravierender erscheinen, kommt es infolge der Zwangsdurchströmung des einzelnen Kathodenkanals nicht zu erkennbaren Auswirkungen auf die Leistungsdichte. Da die Kathodenkanäle beider Messzellen vor dem Messbeginn nicht getrocknet werden, bleibt der anderenfalls typische anfängliche Druckdifferenzanstieg aus.

Abbildung 5.29 zeigt ein unbearbeitetes Synchrotronradiogramm der Messzelle des Designs QZ18SRF im trockenen Zustand. Gut zu erkennen sind die Schollenstrukturen der Anoden- und Kathodenkatalysatorschicht. Die Kehre des 1,5 mm tiefen Anodenkanals zeichnet sich hell ab. Die 0,4 mm tiefen Kathodenkanäle treten dagegen weniger deutlich hervor. Im unteren Bereich überlagert sich in der Projektion der Anodenkanal mit dem tiefer gefrästen Auslassbereich des Kathoden-Strömungsverteilers. Die dunklen Bildränder links und rechts geben die Begrenzungen der 8 mm breiten Fensterfläche in den Endplatten wider. Aufgrund der runden Form des Szintillators werden die beiden Ecken unten links und unten rechts nicht vollständig abgebildet. Um die Wasserverteilung in den Kathodenkanälen zu untersuchen, werden drei Bildausschnitte betrachtet, die jeweils ein Teilstück eines Kathodenkanals zeigen, das nicht vom Anodenkanal überlagert wird. Die drei Ausschnitte befinden sich am oberen Bildrand und sind mit weißen Umrandungen hervorgehoben.



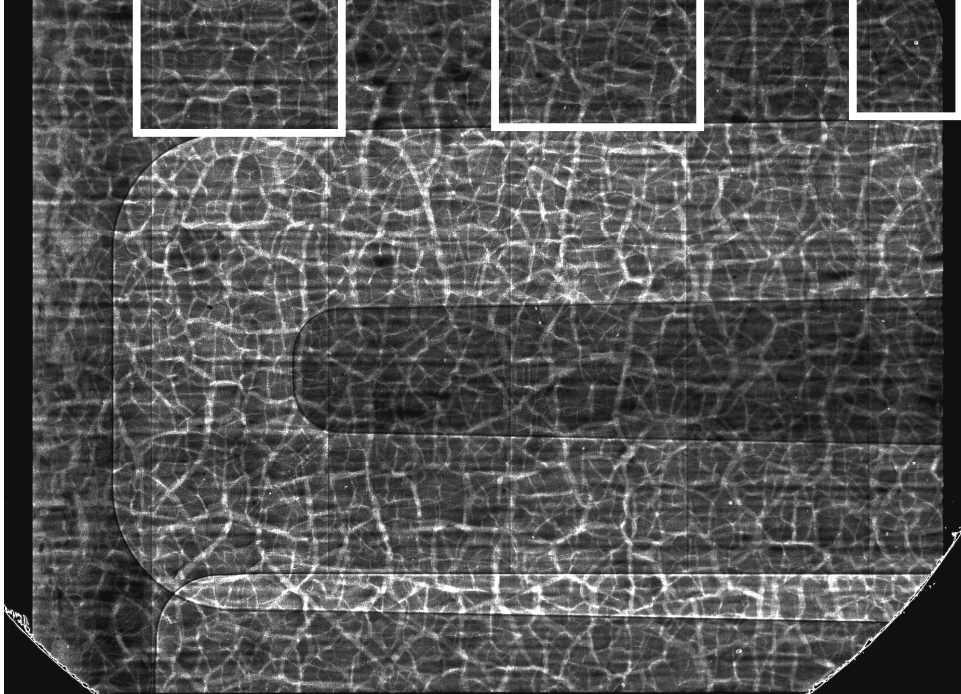


Abbildung 5.29: Unbearbeitetes Synchrotronradiogramm einer Messzelle des Designs QZ18SRF; Anoden-Strömungsverteiler: A18K, Kathoden-Strömungsverteiler: K18K1504; Blick auf untere Aussparung; MEA 15;  $j = 150 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\lambda_M = 4$ ,  $\lambda_L = 4$ ,  $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$

Werden die Radiogrammausschnitte nach Strahlnormierung jeweils durch ein Referenzbild mit leerem Kanalstück dividiert, liefern die durchschnittlichen Helligkeitswerte der Ergebnisbilder Informationen über die Wassermenge in den untersuchten Kanalteilstücken. Helligkeitswerte kleiner eins bedeuten mehr Wasser im Vergleich zum Referenzbild. Der zeitliche Verlauf der Helligkeitswerte ist in Abbildung 5.30 dargestellt. Da die Bildausschnitte unterschiedlich groß sind und weil der Anteil der sichtbaren Kanalfläche an der Gesamtfläche des rechten Ausschnitts im Vergleich geringer ist, sind die Helligkeitswerte nur qualitativ zu interpretieren. Dennoch werden unterschiedliche Bedingungen in den Kanalteilstücken deutlich.

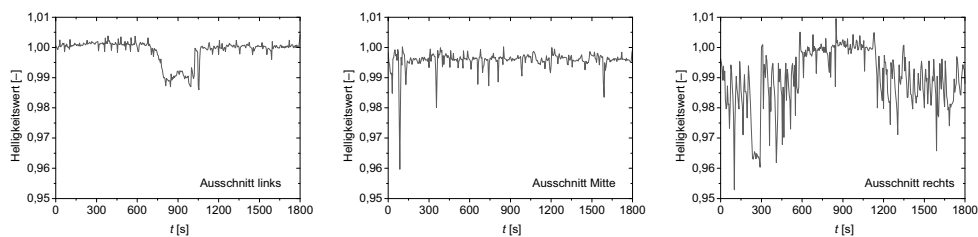


Abbildung 5.30: Helligkeitswerte der drei Kathodenkanalausschnitte aus Abbildung 5.29 in normiertem Zustand; MEA 15;  $j = 150 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\lambda_M = 4$ ,  $\lambda_L = 4$ ,  $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$

Im linken Teilstück befindet sich zunächst kaum Wasser. Die Schwankungen innerhalb der ersten 715 s gehen überwiegend auf eine fehlerbehaftete Normierung zurück. Erst im Anschluss steigt die Wassermenge zeitweise deutlich an. Abbildung 5.31 zeigt die Wasserver-

teilung in dem Teilstück zu einigen ausgewählten Zeitpunkten. Im Zeitraum zwischen 565 und 600 s nach dem Messbeginn bilden sich kleine Tropfen an der rechten Kanalwand, die nach 605 s ausgetragen werden. Später bilden sich die Tropfen erneut. Nach 720 s beginnt die Entwicklung eines Tropfens in der Mitte des Kanals. Nach 795 s stoppt das Wachstum vorübergehend und die Größe des Tropfens geht leicht zurück. Nach 800 s wächst der Tropfen wieder an. Im Zeitraum zwischen 850 und 915 s nach dem Messbeginn nimmt die Tropfengröße deutlich ab, danach nimmt sie wieder zu. Die schnelle Reduktion der Tropfengröße nach 995 und 1020 s deutet jeweils auf einen Austrag des Tropfens hin. Nach 1050 s bewegt sich eine Wasseransammlung in den Bereich der rechten Kanalwand, die dort kurzzeitig verharrt und dann ausgetragen wird. Im weiteren Verlauf der Messung bilden sich lediglich kleine Tropfen an der rechten und linken Kanalwand. Die unregelmäßige Entwicklung des Tropfens in der Kanalmitte und das Auftreten der Wasseransammlung an der rechten Kanalwand lassen sich im zeitlichen Verlauf des durchschnittlichen Helligkeitswerts nachvollziehen.

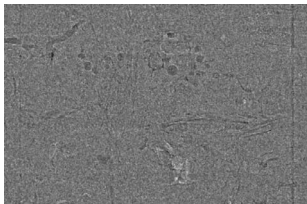
Im mittleren Teilstück sind häufiger Wasseransammlungen zu beobachten, die sich von oben in den Bildbereich bewegen (Abbildung 5.32). 80 s nach dem Messbeginn beispielsweise zeigt sich Wasser an der linken und rechten Kanalwand. Nach 85 s ist ein Großteil des Kanalteilstücks mit Wasser gefüllt. Dieser Zeitpunkt zeichnet sich als Minimum im zeitlichen Verlauf des durchschnittlichen Helligkeitswerts ab. Nach 90 s werden die Wasseransammlungen bis auf eine verbleibende Menge an der rechten Kanalwand ausgetragen. Die Wassermenge an der rechten Kanalwand nimmt nach 120 s erneut zu und geht nach 130 s wieder zurück, wobei ein Tropfen oben an der rechten Kanalwand zunächst verbleibt. Dieser wird im Zeitraum zwischen 155 und 160 s nach dem Beginn der Messung ausgetragen. Ein weiteres Mal steigt die Wassermenge nach 345 s an. Auch in diesem Fall verbleibt nach 360 s ein Teil des Wassers an der rechten Kanalwand. Der Bildausschnitt 1005 s nach dem Messbeginn zeigt, wie auch die Bildausschnitte zu einigen anderen Zeitpunkten, drei Tropfen oben an der linken Kanalwand. Diese Tropfen wachsen im Verlauf der Messung immer wieder am gleichen Ort an, bis sie ausgetragen werden.

Die Wasserverteilung im rechten Teilstück wird von der Entwicklung eines Tropfens am rechten Rand der Aussparung dominiert (Abbildung 5.33). Innerhalb des Zeitraums 140 bis 205 s nach dem Messbeginn nimmt der Tropfen zweimal an Größe zu und wird ausgetragen. Im Anschluss wächst er an, bis das Teilstück gefüllt ist. Anders als zuvor verweilt die Wasseransammlung in diesem Fall für etwa eine Minute nahezu unverändert. Erst 295 s nach dem Beginn der Messung wird das Wasser ausgetragen und es beginnen weitere Tropfenentwicklungen. In der Periode 580 bis 1035 s nach dem Messbeginn ist nur selten Wasser zu beobachten, das von oben in das Kanalteilstück eintritt, und die Tropfenentwicklungen setzen vorübergehend aus. Wieder können die wechselnden Wassermengen anhand des zeitlichen Verlaufs des durchschnittlichen Helligkeitswerts verfolgt werden.

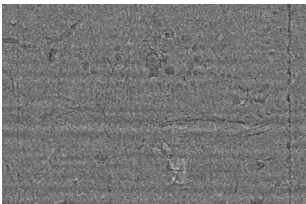
In Abbildung 5.34 ist die Wasserverteilung des Zelldesigns EZ12SRS zu einigen Zeitpunkten dargestellt. Der Bildausschnitt entspricht der vollständigen Radiogrammgröße (siehe auch Abbildung 4.32 in Unterkapitel 4.5.2). Alle Darstellungen geben die Differenz der Wasserdicke  $\Delta d_w$  bezüglich eines Referenzbilds mit geflutetem Anodenkanal und trockenem Kathodenkanal wider. Vor dem Messbeginn ist im betrachteten Kanalteilstück der Anodenkanal mit Methanollösung gefüllt und es befindet sich kein Wasser im Kathodenkanal. Bei Messbeginn entsteht erstes Kohlenstoffdioxid, das sich in einigen Bereichen unmittelbar

rechts neben der Stegkante des anodenseitigen Strömungsverteilers als negative Wasserdickendifferenz rot zu erkennen gibt. 5 s später befindet sich bereits ein Kohlenstoffdioxidanteil im gesamten Anodenkanal. 15 s nach dem Beginn der Messung zeigen sich zunächst drei Tropfen, später kommt ein vierter am unteren Bildrand hinzu. Im Zeitraum zwischen 55 und 65 s nach dem Messbeginn bildet sich schließlich ein fünfter Tropfen, der schneller wächst als die übrigen. Alle Tropfen entstehen jeweils zwischen zwei benachbarten Kohlenstofffaserbündeln des Substrats und bleiben weitgehend ortsfest, bis sich zwei der kleineren Tropfen nach 145 s zusammenschließen. Nach 200 s erreicht der fünfte Tropfen die Rückwand des Kathodenkanals, später verbindet er sich mit den beiden bereits koaleszierten Tropfen. 260 s nach dem Beginn der Messung wird ein Großteil des Wassers ausgetragen. Die Benetzung der Rückwand auch oberhalb des fünften Tropfens lässt vermuten, dass Wasser von einem weiter oben gelegenen Zellbereich an dem Austrag beteiligt ist. Nachfolgend bilden sich immer wieder Tropfen und Wasseransammlungen, die in einigen Fällen ausgetragen werden, bevor sie die Rückwand erreichen. Im Zeitraum zwischen 520 und 525 s nach dem Messbeginn stößt eine Wasseransammlung an die Rückwand. Obwohl diese benetzt scheint, fließt das Wasser nicht unverzüglich ab. Die Gründe dafür sind allein auf Basis der zweidimensionalen Projektion nicht zu bestimmen. Eine mögliche Erklärung ist, dass lediglich eine Kante der Kanalrückwand benetzt ist und die Wasseransammlung keinen Kontakt zu dieser Kante hat. Die Farbänderungen zwischen den beiden Strömungsverteilerkanälen sind nicht nur auf die Bildung von Kohlenstoffdioxid und Wasser zurückzuführen, sondern hängen auch mit Verschiebungen der inneren Schichten gegenüber dem Referenzbild zusammen. Bewegen sich beispielsweise die Katalysatorschichten leicht nach außen, ergeben sich fälschlicherweise negative Wasserdickendifferenzen entlang der äußeren Membranränder und positive entlang der äußeren Ränder der Katalysatorschichten.

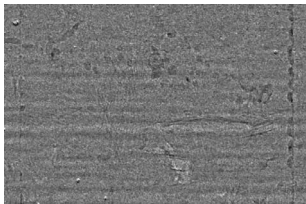
Auch wenn lediglich die Wasserverteilung eines Kanalteilstücks untersucht wird, ist es in diesem Fall möglich, diese Wasserverteilung mit der kathodenseitigen Druckdifferenz zu korrelieren. In Abbildung 5.35 ist der zeitliche Verlauf der Druckdifferenz und der durchschnittlichen Differenz der Wasserdicke  $\Delta d_w$  innerhalb des Kathodenkanalteilstücks dargestellt. Letztere ist, aufgrund des trockenen Kathodenkanals im Referenzbild, mit der durchschnittlichen absoluten Wasserdicke  $d_w$  im Kathodenkanalteilstück identisch. Die Zeitpunkte der Darstellungen in Abbildung 5.34 sind durch vertikale Linien markiert. Mit dem Austrag der Wasseransammlungen 260, 405 und 535 s nach dem Messbeginn fällt die Druckdifferenz simultan ab. Es ist davon auszugehen, dass der Wasseraustrag im untersuchten Kathodenkanalteilstück mit dem Austrag weiteren Wassers in dem darunter gelegenen Teil des zwangsdurchströmten Einzelkanals einhergeht. Die vorübergehenden Rückgänge der Druckdifferenz beispielsweise während der Zeit vor dem ersten beobachteten Wasseraustrag können auf den Austrag von Tropfen im Zellbereich unterhalb der durchstrahlten Aussparung zurückgeführt werden.



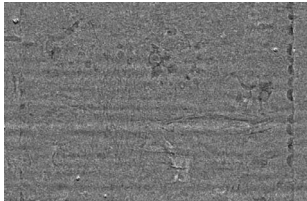
565 s



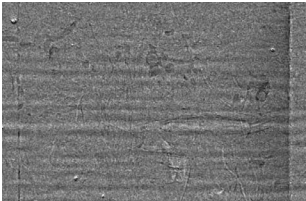
580 s



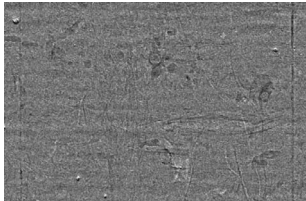
595 s



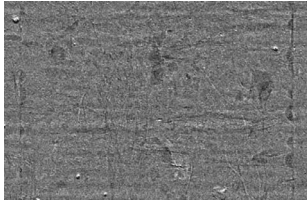
600 s



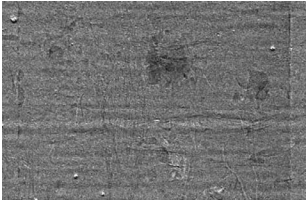
605 s



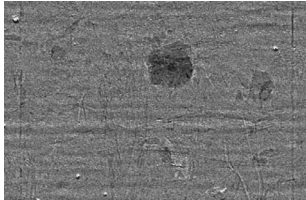
610 s



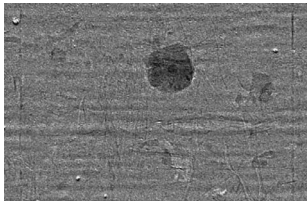
715 s



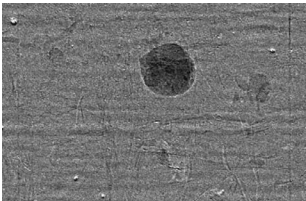
720 s



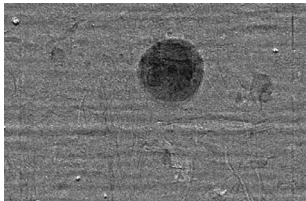
725 s



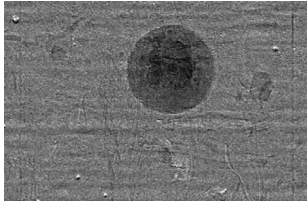
730 s



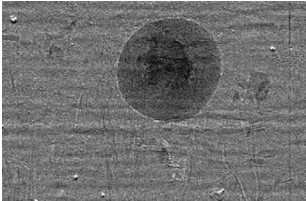
740 s



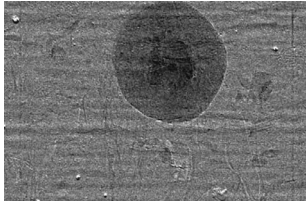
750 s



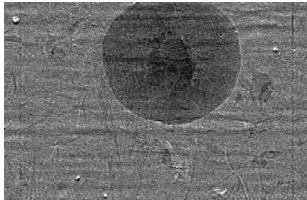
760 s



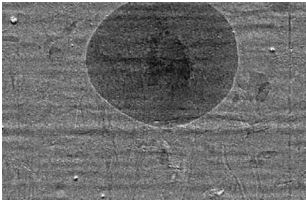
770 s



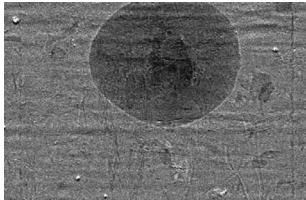
780 s



790 s



795 s



800 s

## 5 Untersuchungen zum Wasseraustrag

---

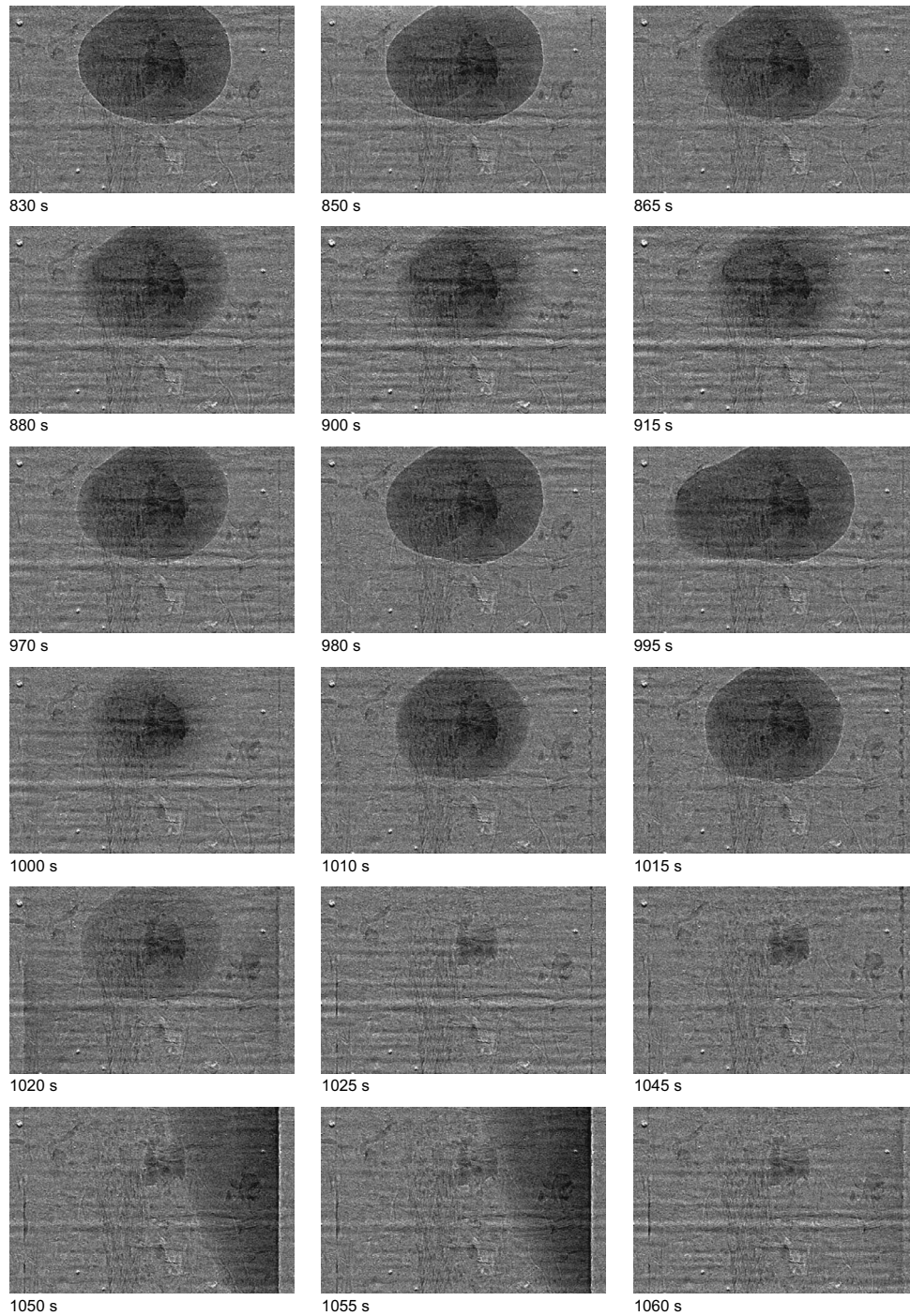


Abbildung 5.31: Wasserverteilung des linken Kathodenkanalausschnitts aus Abbildung 5.29;  
normiert; MEA 15;  $j = 150 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\lambda_M = 4$ ,  $\lambda_L = 4$ ,  $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$

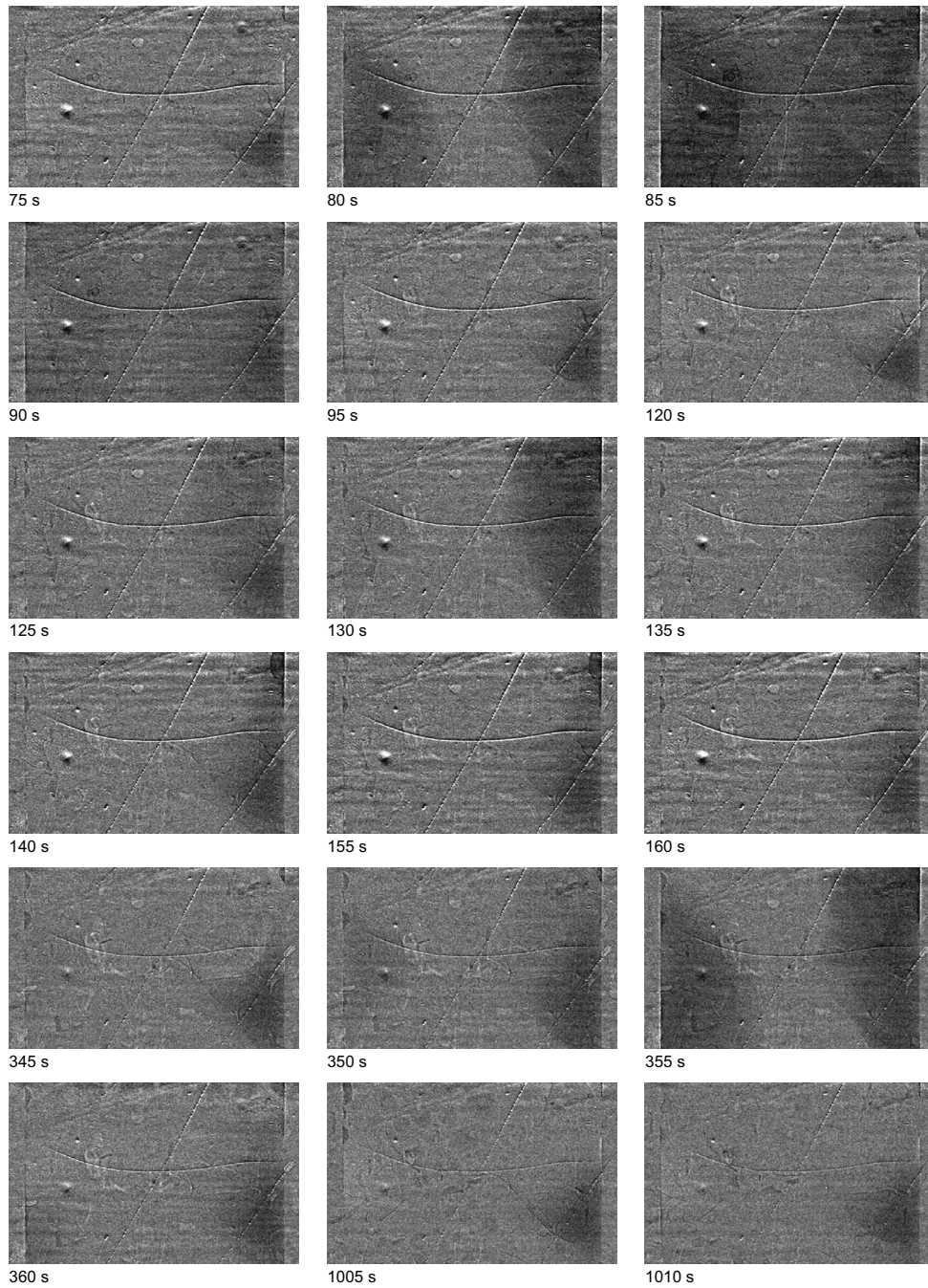


Abbildung 5.32: Wasserverteilung des mittleren Kathodenkanalausschnitts aus Abbildung 5.29;  
normiert; MEA 15;  $j = 150 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\lambda_M = 4$ ,  $\lambda_L = 4$ ,  $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$



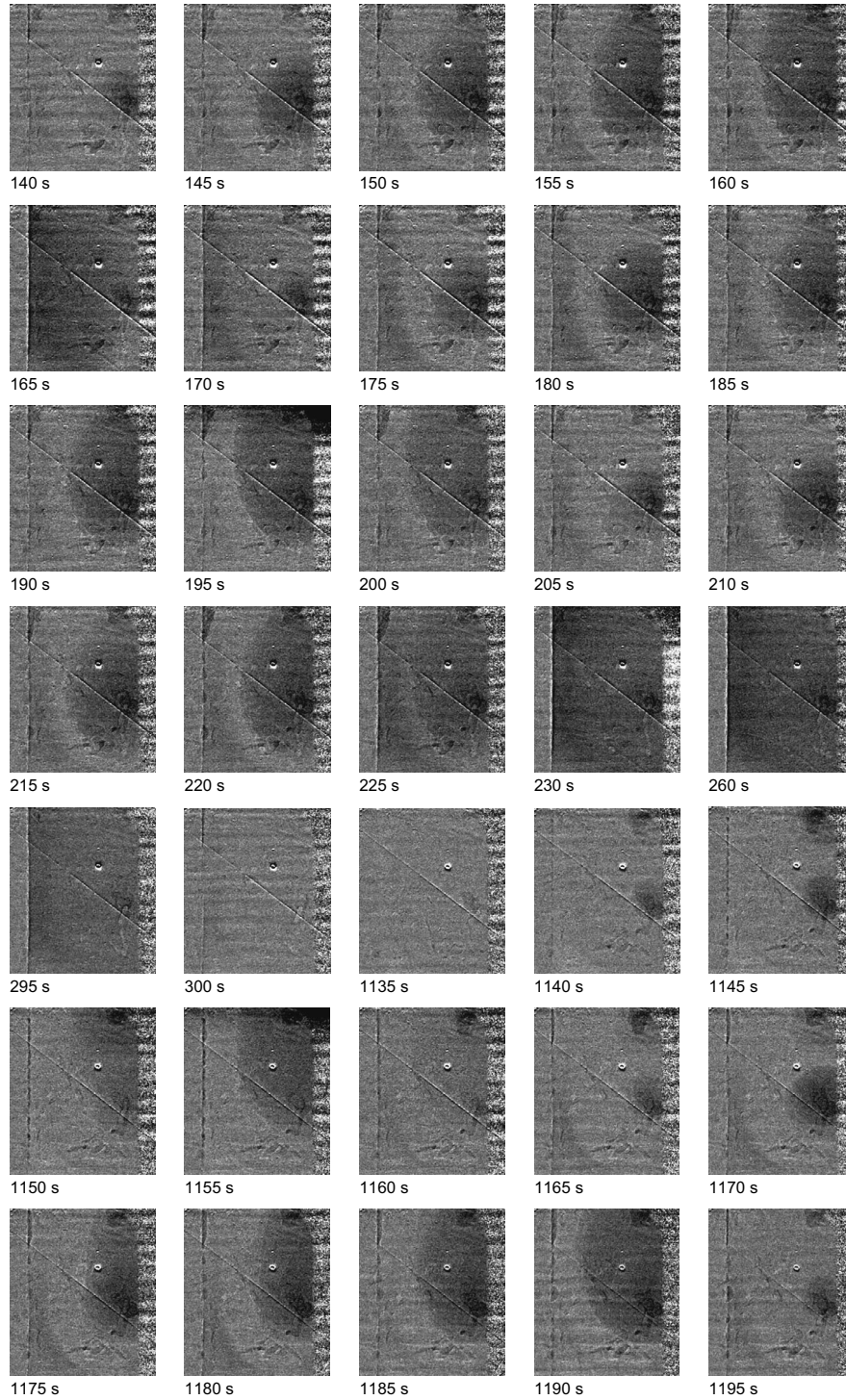
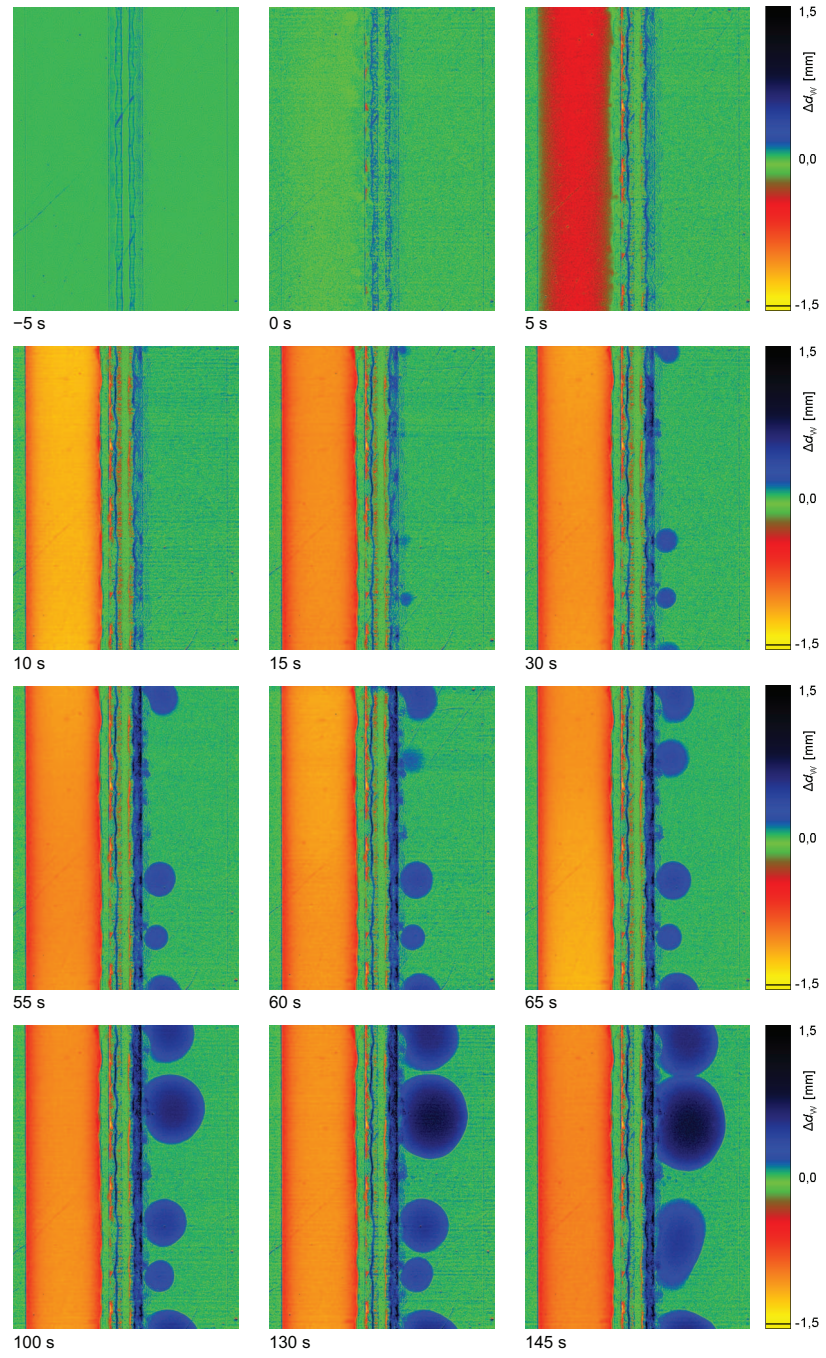


Abbildung 5.33: Wasserverteilung des rechten Kathodenkanalausschnitts aus Abbildung 5.29; normiert; MEA 15;  $j = 150 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\lambda_M = 4$ ,  $\lambda_L = 4$ ,  $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$





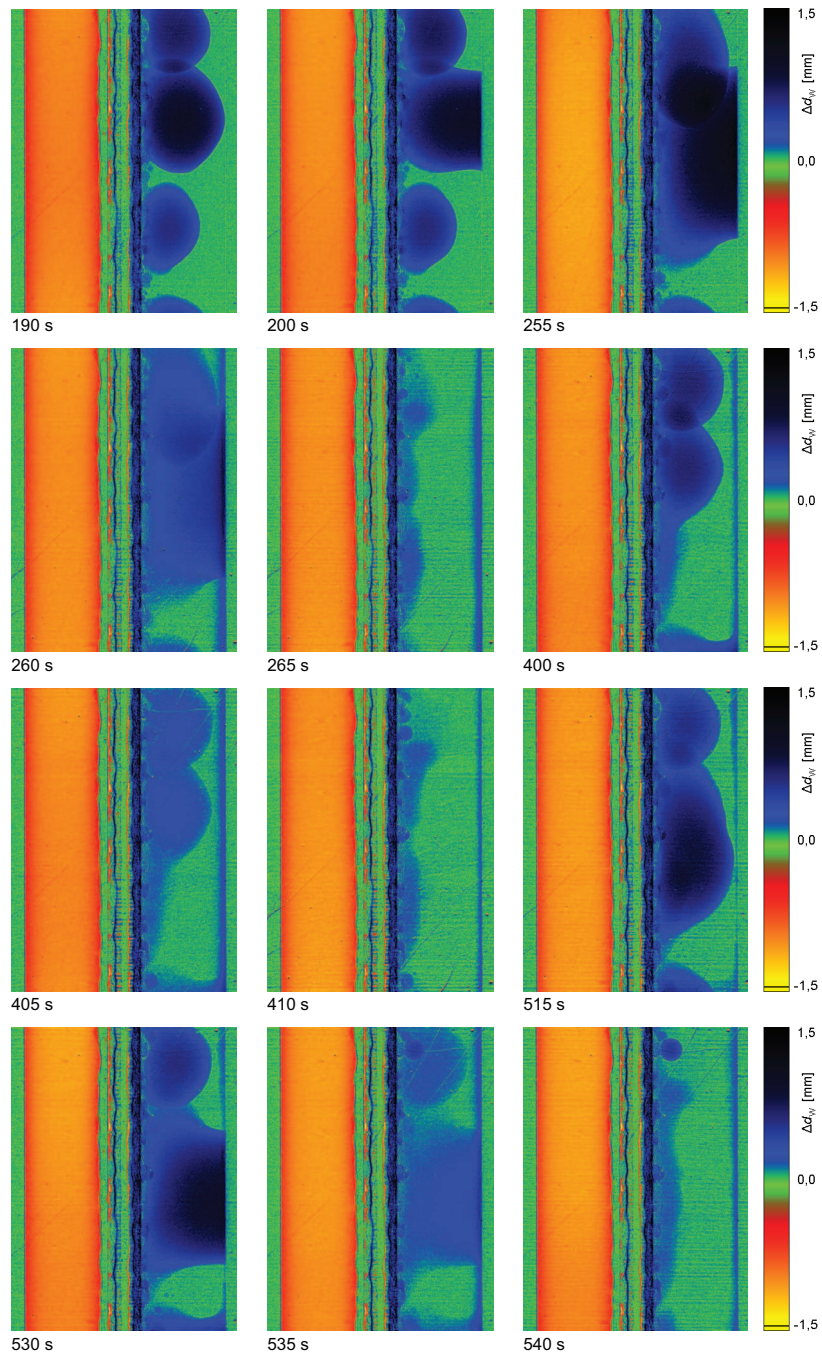


Abbildung 5.34: Wasserverteilung der unteren Aussparung des Zelldesigns EZ12SRS;  
 $\Delta d_w$ : Differenz der Wasserdicke bezüglich des Referenzradiogramms;  
 normiert und koloriert, MEA 16;  $j = 150 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\lambda_M = 4$ ,  $\lambda_L = 4$ ,  $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$

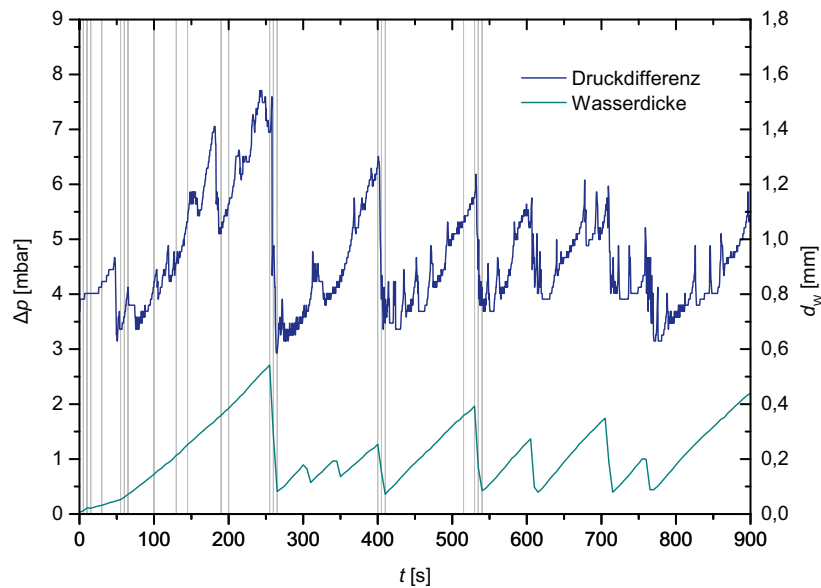


Abbildung 5.35: Korrelation der Druckdifferenz und der Wasserdicke im Zelldesign EZ12SRS;  
 $d_w$ : durchschnittliche Wasserdicke im Kathodenkanalteilstück nach Abbildung 5.34;  
 MEA 16;  $j = 150 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\lambda_M = 4$ ,  $\lambda_L = 4$ ,  $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$

### 5.3 Ortsaufgelöste Stromdichtemessung

Um die neutronenradiographischen Experimente zu verifizieren und darüber hinaus den Einfluss der Kathodenkanaltiefe und des Substrats zu klären, werden ortsaufgelöste Stromdichtemessungen mit den beiden Zelldesigns QZ18F und SZ315F durchgeführt. Bei den Messungen mit der kleineren Messzelle kommt das EISmeter zum Einsatz und nur, wenn eine den Aufbau der MEA betreffende Einflussgröße untersucht wird, werden verschiedene MEAs in einem Erstexperiment und einem Wiederholungsexperiment verwendet. In den anderen Fällen wird lediglich eine MEA eingesetzt. Dabei ist zu berücksichtigen, dass innerhalb der Experimente sowohl reversible als auch irreversible Alterungserscheinungen auftreten können. Bei Messzellen im Anwendungsmaßstab wird das EIScell verwendet. Hier werden unabhängig von der Einflussgröße verschiedene MEAs verwendet, da die Zellleistung nach dem Austausch eines Strömungsverteilers stärker reduziert ist als im Fall der kleineren Messzelle. Ein Grund dafür kann in dem aufwendigeren und zeitintensiveren Umbau der größeren Messzelle gesehen werden.

Alle Messungen werden nach einem festgelegten Schema durchgeführt, wobei jede MEA mit einem automatisierten Programm mindestens 12 Stunden unter wechselnden Belastungen eingefahren wird. Das darauf folgende und ebenfalls automatisierte Messprogramm umfasst verschiedene durchschnittliche Stromdichten und Luftzahlen. Im Fall der kleineren Messzelle betragen die Stromdichten 50, 150 und  $300 \text{ mA/cm}^2$ , bei der größeren 50, 150 und  $250 \text{ mA/cm}^2$ , da bei höheren Stromdichten einige Segmentströme die Belastungsgrenze des EIScells von 2,5 A je Segment erreichen. Jeder Betriebspunkt wird, wenn möglich, über mindestens 3660 s gehalten. Um trockene Kathodenkanäle vor dem Beginn jeder Einzelmessung zu garantieren, erfolgt jeweils zuvor eine zehnminütige Trocknungsphase ohne Strombelastung und mit erhöhtem Luftmengenstrom. Die Anode wird währenddessen

weiterhin mit Methanollösung versorgt. Aus jeder Einzelmessung werden bezüglich der Leistungsdichte und der kathodenseitigen Druckdifferenz Durchschnittswerte des Zeitraums zwischen 1860 und 3660 s nach dem Messbeginn gewonnen, die in Säulendiagrammen zusammengestellt werden. Da jeder Betriebspunkt innerhalb eines Experiments einmal wiederholt wird, ergeben sich beispielsweise für die durchschnittliche Leistungsdichte zwei Werte, die in einer vertikalen Säule dargestellt werden. Die Höhe der Säule entspricht dem größeren der beiden Werte, der kleinere Wert wird durch eine horizontale Linie innerhalb der Säule wiedergegeben. Im Fall des EISmeters wird neben den Durchschnittswerten die Volatilität der Leistungsdichte bezüglich des gleichen Zeitraums angegeben. Auf die Volatilität der Druckdifferenz wird dagegen verzichtet, weil Wassertropfen, die die Kathodenströmungsverteiler über das Versorgungsröhrchen verlassen, zu verfälschenden Druckdifferenzspitzen führen. Im Fall des EIScells wird umgekehrt die Volatilität der Druckdifferenz und nicht die der Leistungsdichte angegeben. Die genaue Reihenfolge der Einzelmessungen kann Messwerttabellen entnommen werden, die in Anhang 9.8 enthalten sind.

### 5.3.1 Einfluss der Strömungsverteilergeometrie

Eine Messzelle mit dem Design QZ18F und dem Anoden-Strömungsverteiler A18K wird nacheinander mit den Kathoden-Strömungsverteilern K18DS, K18ES, K18K1004, K18K1504 und K18G ausgerüstet. Für alle Messungen wird dieselbe MEA verwendet, die zunächst mit dem Strömungsverteiler K18G eingefahren wird. Abbildung 5.36 zeigt die über eine halbe Stunde gemittelten Werte der Leistungsdichte, der kathodenseitigen Druckdifferenz und der Volatilität der Leistungsdichte.

Die Geometrie K18DS zeigt einen deutlichen Leistungsrückgang bei der Luftzahl 4 und der durchschnittlichen Stromdichte  $50 \text{ mA/cm}^2$ . Trotz Halbierung des Luftmengenstroms im Vergleich zur Luftzahl 8 geht die Druckdifferenz bei dieser Stromdichte nicht zurück, was auf eine Reduktion des freien Kanalquerschnitts durch Wasseransammlungen schließen lässt. Die Stromdichteverteilung verdeutlicht, dass zeitweise ein Kanal und damit eine der beiden Spiralen der Geometrie nicht ausreichend mit Sauerstoff versorgt wird. Bei den übrigen Stromdichten nehmen die Leistungsdichte und auch die Druckdifferenz mit der Luftzahl kontinuierlich ab. Die erhöhte Volatilität bei der Luftzahl 4 deutet auf einen instabilen Betrieb mit schwankender Leistungsdichte hin. Negative Segmentstromdichten werden bei der durchschnittlichen Stromdichte  $50 \text{ mA/cm}^2$  und den Luftzahlen 8 und 4 gemessen. Bedingt durch den geringen Kanalquerschnitt weist die Geometrie K18ES in fast allen Fällen die höchste Druckdifferenz auf. Die Leistungsdichte geht auch hier mit der Luftzahl zurück, die einzelnen Segmentströme bleiben dabei aber annähernd konstant. Die geringen Werte der Volatilität bezeichnen einen stabilen Betrieb. Negative Segmentstromdichten treten zu keinem Zeitpunkt auf. Im Vergleich zu den übrigen Geometrien zeigt der Strömungsverteiler K18K1004 den ungünstigsten Einfluss auf den Wasseraustrag. Bereits bei einer Luftzahl von 8 geht die Leistungsdichte deutlich zurück. Die mit abnehmender Luftzahl steigende Druckdifferenz bei 50 und  $150 \text{ mA/cm}^2$  weist auf massive Wasseransammlungen in den Kathodenkanälen hin. Negative Segmentstromdichten bei  $50 \text{ mA/cm}^2$  und die hohen Werte der Volatilität verdeutlichen einen instabilen Betrieb. Abbildung 5.37 zeigt exemplarisch für die Stromdichte  $150 \text{ mA/cm}^2$  und die Luftzahl 4 den zeitlichen Verlauf der Leistungsdichte, der Segmentstromdichten und der kathodenseitigen Druckdifferenz unter Verwendung der Geometrien K18ES und K18K1004 im Vergleich.

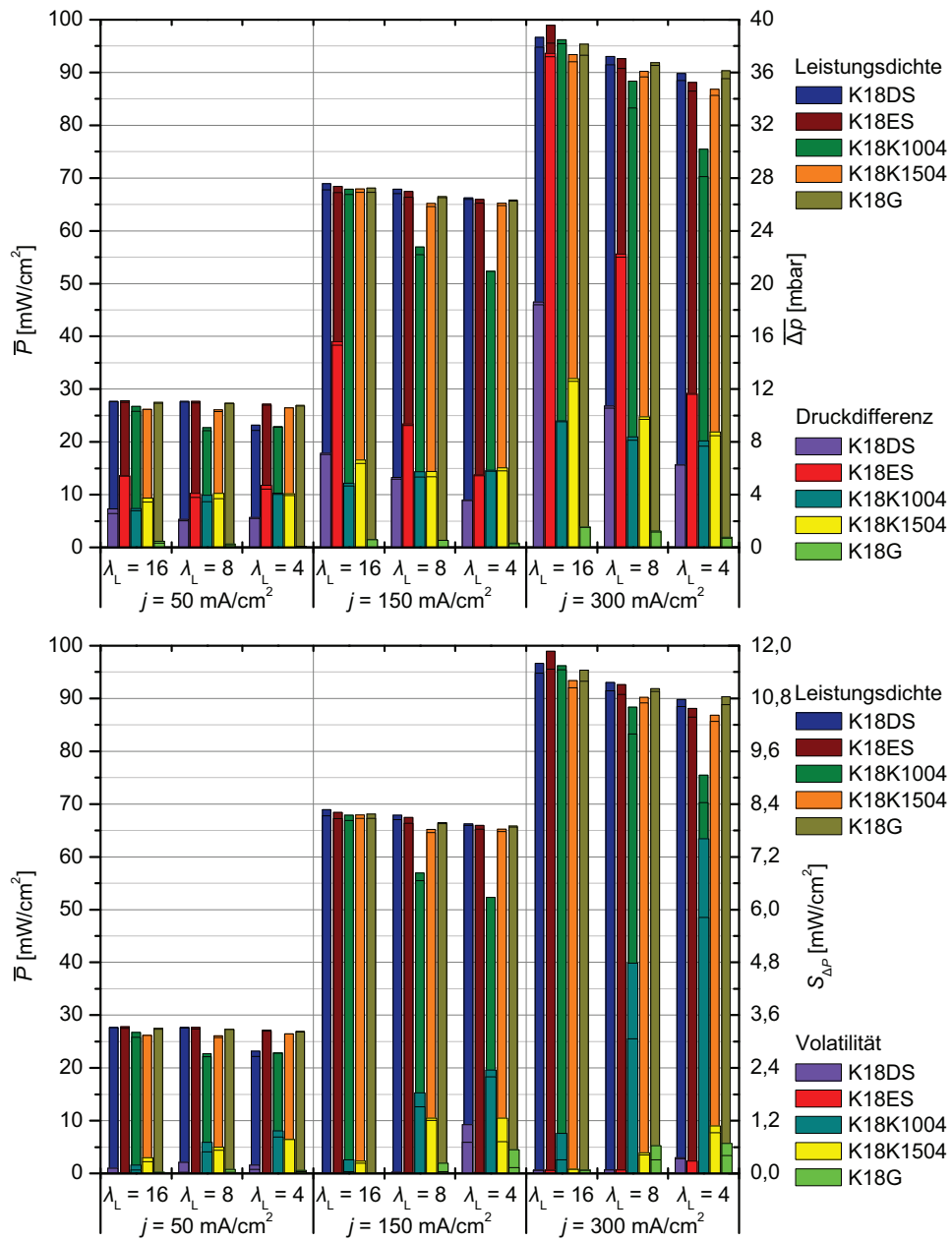


Abbildung 5.36: Einfluss der Strömungsverteilergeometrie im Zelldesign QZ18F; MEA 17;  $\lambda_M = 4$ ,  $T = 70^\circ\text{C}$ ;  
oben: Leistungsdichte und Druckdifferenz, unten: Leistungsdichte und Volatilität der Leistungsdichte

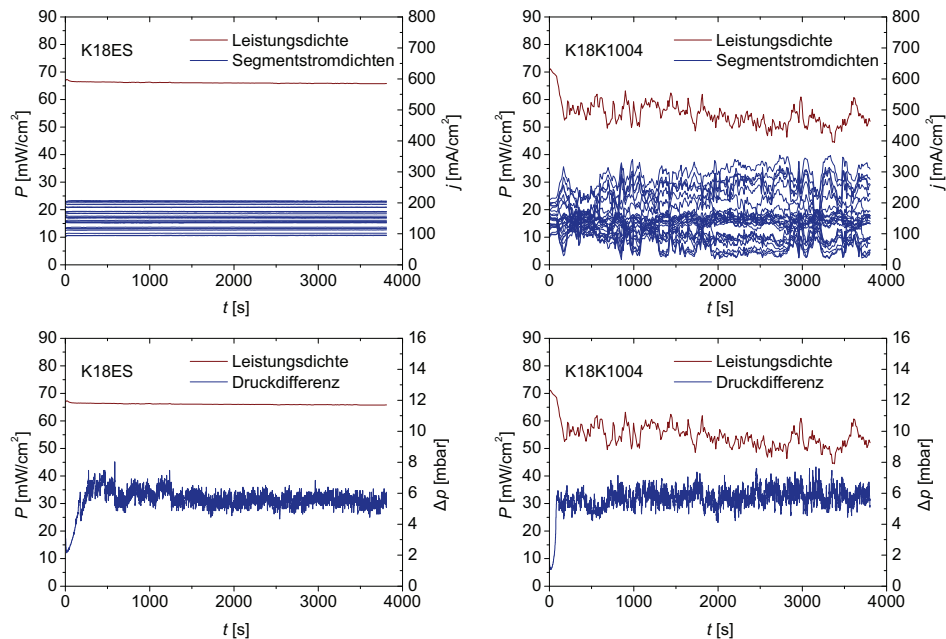


Abbildung 5.37: Betriebsverhalten der Strömungsverteiler K18ES und K18K1004;  
MEA 17;  $j = 150 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\lambda_M = 4$ ,  $\lambda_L = 4$ ,  $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$

Der stabile Betrieb bei der Geometrie K18ES äußert sich in nahezu konstanten Werten der Leistungsdichte und der Segmentstromdichten, während bei der Geometrie K18K1004 starke Schwankungen auftreten. Nur unmittelbar nach dem Beginn der Messung weisen die Segmentstromdichten eine vergleichbare Verteilung auf, später werden die reduzierten Stromdichten einiger Segmente durch die erhöhten Stromdichten anderer Segmente kompensiert. Die durchschnittliche Leistungsdichte geht dabei zurück. Aus dem Verlauf der Druckdifferenz wird ersichtlich, dass in beiden Geometrien der Kanalquerschnitt durch die Bildung von Wasser reduziert wird. Im Vergleich ist der Anstieg der Druckdifferenz nach dem Messbeginn bei der Geometrie K18K1004 aber größer. Obwohl die Druckdifferenzwerte bei den Stromdichten 50 und  $150 \text{ mA/cm}^2$  auch in der Geometrie K18K1504 auf Wasseransammlungen schließen lassen, ist der Rückgang der Leistungsdichte mit der Luftzahl bei dieser Geometrie deutlich geringer als bei der Geometrie K18K1004. Auch die Werte der Volatilität sind im Vergleich teilweise deutlich geringer. Dennoch werden auch bei der Geometrie K18K1504 negative Stromdichten bei  $50 \text{ mA/cm}^2$  gemessen. Die Geometrie K18G weist bei allen Messungen die mit Abstand geringste Druckdifferenz auf. Die Leistungsdichte geht nur moderat mit der Luftzahl zurück und die Werte der Volatilität sind fast ausnahmslos geringer als bei den Geometrien mit geraden Kanälen. Negative Segmentstromdichten treten nicht auf.

### 5.3.2 Einfluss der Kanaltiefe

Der Einfluss unterschiedlicher Kanaltiefen auf den Wasseraustrag wird sowohl mit Zellen des Designs QZ18F im Labormaßstab als auch mit Zellen des Designs SZ315F im Anwendungsmaßstab untersucht. In der kleineren Messzelle werden die Kathoden-Strömungsverteiler K18K1508, K18K1506 und K18K1504 mit Kanaltiefen zwischen 0,8 und

0,4 mm eingesetzt. Das Einfahren der MEA erfolgt mit der Geometrie K18K1504. Abbildung 5.38 stellt die Ergebnisse zusammen.

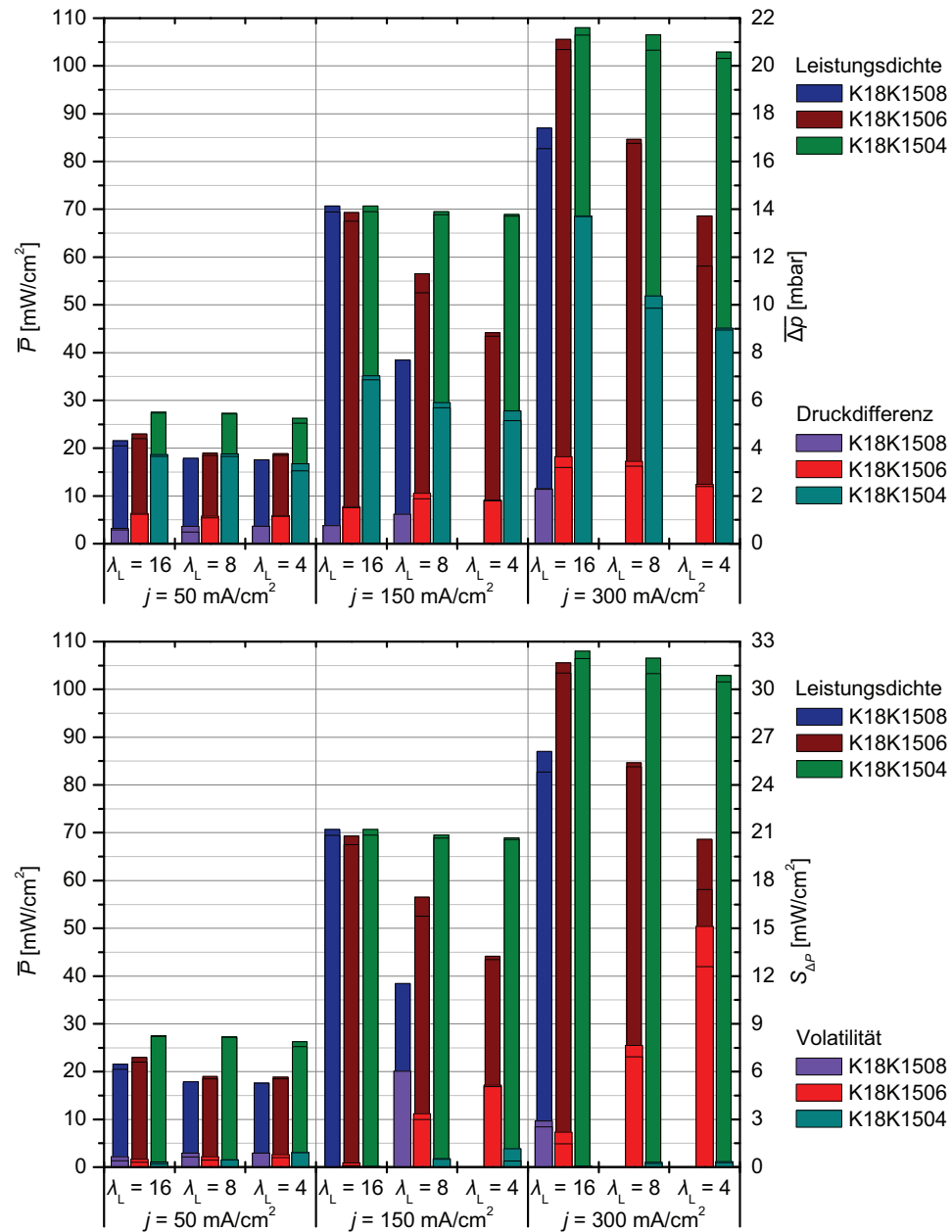


Abbildung 5.38: Einfluss der Kanaltiefe im Zelldesign QZ18F; MEA 18;  $\lambda_M = 4$ ,  $T = 70$  °C; oben: Leistungsdichte und Druckdifferenz, unten: Leistungsdichte und Volatilität der Leistungsdichte

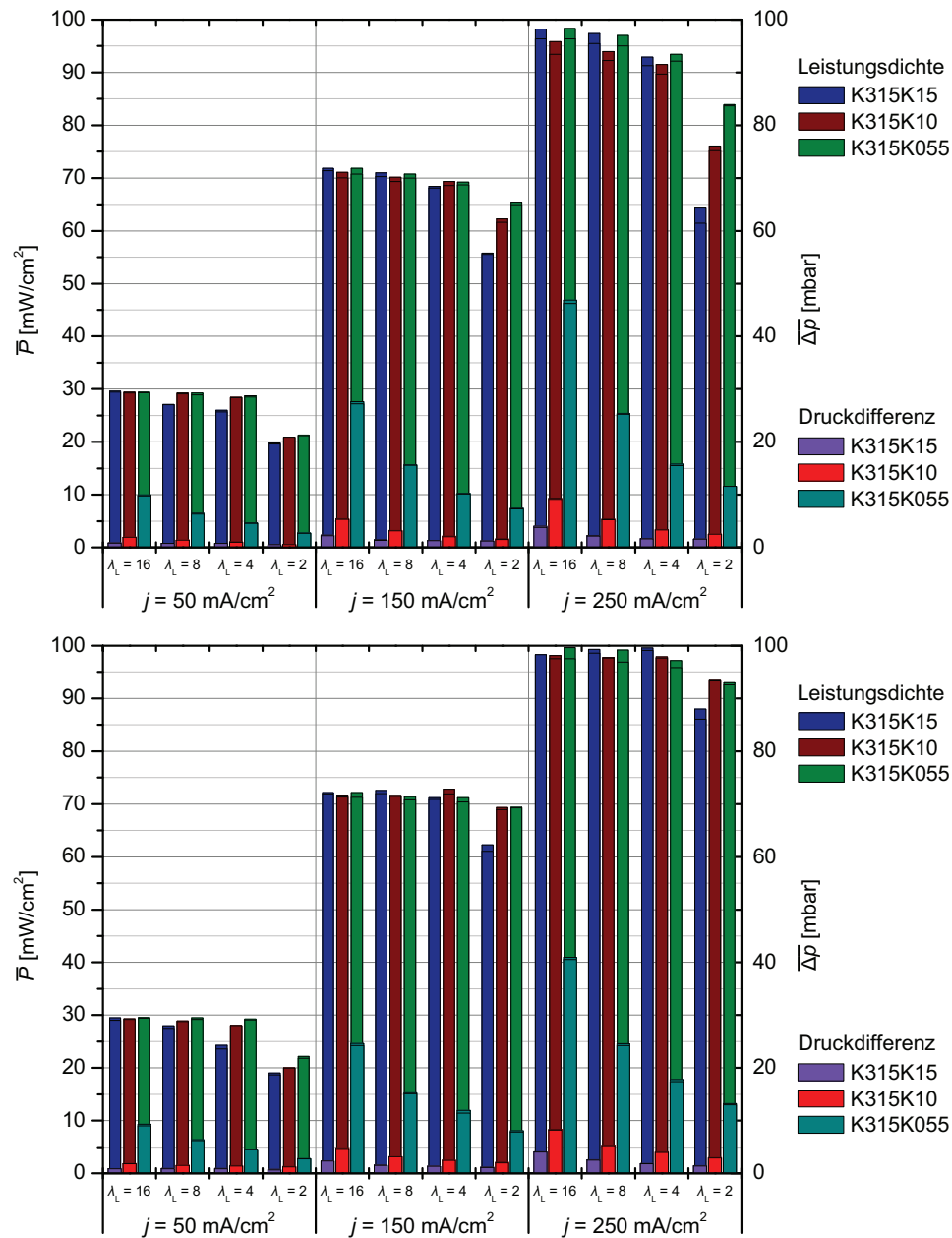


Abbildung 5.39: Einfluss der Kanaltiefe im Zelldesign SZ315F; oben: Erstexperiment, K315K15: MEA 19, K315K10: MEA 20, K315K055: MEA 21, unten: Wiederholungsexperiment, K315K15: MEA 22, K315K10: MEA 23, K315K055: MEA 24;  $\lambda_M = 4$ ,  $T = 70^\circ\text{C}$

Insgesamt wird ein klarer Zusammenhang zwischen Kanaltiefe und Betriebsverhalten deutlich. Bei 0,8 mm tiefen Kanälen wird lediglich in einem Betriebspunkt ein stabiler Betrieb erreicht. Der Rückgang der Leistungsdichte mit der Luftzahl nimmt mit der durchschnittlichen Stromdichte stark zu. Bei den Betriebspunkten 150  $\text{mA/cm}^2$  und der Luftzahl 4 und

300 mA/cm<sup>2</sup> und den Luftzahlen 8 und 4 werden die Messungen bei einer Abnahme der Zellspannung auf 0 V vorzeitig abgebrochen. Bei 0,6 mm tiefen Kanälen geht die Leistungsdichte mit der Luftzahl weniger stark zurück. Das in diesem Vergleich stabilste Betriebsverhalten zeigen 0,4 mm tiefe Kanäle. Die Leistungsdichte geht mit der Luftzahl nur wenig zurück und die Schwankungen sind bei vielen Betriebspunkten deutlich geringer als bei den beiden anderen Kanaltiefen. Negative Segmentstromdichten werden bei allen drei Geometrien bei der Stromdichte 50 mA/cm<sup>2</sup> und allen drei Luftzahlen gemessen. Die Druckdifferenz ist gemäß dem Kanalquerschnitt in 0,8 mm tiefen Kanälen am geringsten und in 0,4 mm tiefen Kanälen am höchsten.

Die Messungen im Anwendungsmaßstab mit den Kathoden-Strömungsverteilern K315K15, K315K10 und K315K055 liefern ähnliche Ergebnisse (Abbildung 5.39). Die Kanaltiefe variiert zwischen 1,5 und 0,55 mm. Im Erstexperiment zeigt sich, dass der Rückgang der Leistungsdichte mit abnehmender Luftzahl und zunehmender Kanaltiefe steigt. Besonders deutlich werden die Unterschiede in der Leistungsdichte bei der Luftzahl 2 und den Stromdichten 150 und 250 mA/cm<sup>2</sup>. Bei 50 mA/cm<sup>2</sup> und der Luftzahl 2 ist der Rückgang der Leistungsdichte neben dem gehemmten Wasseraustrag auch auf eine systemimmanente Unterversorgung der Kathode mit Sauerstoff aufgrund der Methanolpermeation zurückzuführen, die zu negativen Segmentstromdichten im unteren Zellbereich führt. Abbildung 5.40 zeigt charakteristische Verteilungen der Stromdichte und der Temperatur bei 0,55 mm tiefen Kanälen und den Luftzahlen 16 und 2.

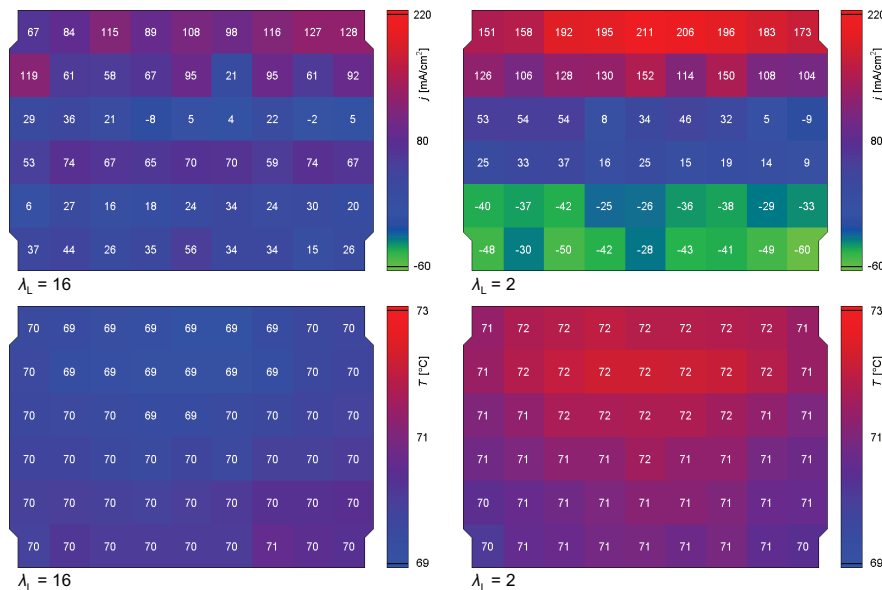


Abbildung 5.40: Einfluss der Luftzahl im Strömungsverteiler K315K055;  
oben: Stromdichteverteilung, unten: Temperaturverteilung; MEA 21;  $j = 50$  mA/cm<sup>2</sup>,  $\lambda_M = 4$ ,  $T = 70$  °C

Bei dem geringeren Luftmengenstrom treten im gesamten unteren Bereich der Zelle dauerhaft negative Segmentstromdichten auf, die von höheren Stromdichten, bevorzugt nahe dem Lufteinlass, kompensiert werden. Die unterschiedlichen Luftmengenströme und Betriebsverhalten haben einen nachweisbaren Einfluss auf die Temperaturverteilung. Bei der Luftzahl 16 ist die gemessene Temperatur im Durchschnitt um etwa 1,6 °C geringer als bei der



Luftzahl 2. Die Temperaturverteilungen sind nahezu invers. Während der höhere Luftmengenstrom tiefere Temperaturen im oberen Zellbereich zur Folge hat, bewirkt der geringere Luftmengenstrom dort überdurchschnittlich hohe Temperaturen.

Im Wiederholungsexperiment bestätigt sich der Vorteil von 0,55 mm tiefen Kanälen gegenüber 1,0 mm tiefen bei der Stromdichte 50 mA/cm<sup>2</sup>. 1,5 mm tiefe Kanäle zeigen bei der Luftzahl 2 unter allen drei Stromdichten die geringste Leistungsdichte. Unterschiede im Betriebsverhalten werden auch bei der Luftzahl 4 und der Stromdichte 150 mA/cm<sup>2</sup> deutlich, wobei die Durchschnittswerte der Leistungsdichte nur wenig voneinander abweichen. Abbildung 5.41 stellt für diesen Betriebspunkt mit Messwerten des Wiederholungsexperiments den zeitlichen Verlauf der Leistungsdichte, der Segmentstromdichten und der kathodenseitigen Druckdifferenz dar.

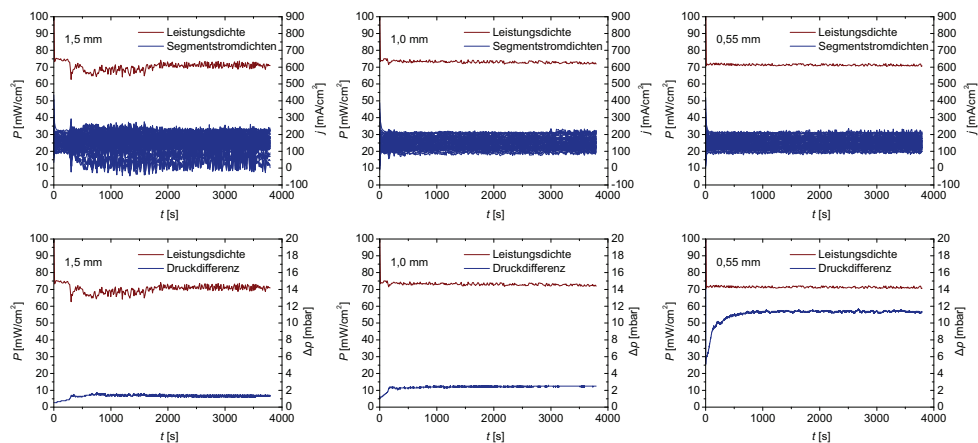


Abbildung 5.41: Betriebsverhalten in Abhängigkeit von den Kanaltiefen im Zelldesign SZ315F bei der Luftzahl 4; Kanaltiefen: links: 1,5 mm, MEA 22, Mitte: 1,0 mm, MEA 23, rechts: 0,55 mm, MEA 24;  $j = 150 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\lambda_M = 4$ ,  $T = 70 \text{ °C}$

Mit abnehmender Kanaltiefe nimmt die Betriebsstabilität zu. Bei 1,5 mm tiefen Kanälen kommt es nach einer zunächst stabilen Betriebsphase zu einem Einbruch der Leistungsdichte und zu einem unregelmäßigen Verlauf der Segmentstromdichten. Bei 1,0 mm tiefen Kanälen ist nur eine kurzzeitige Beeinträchtigung der Leistungsdichte und der Segmentstromdichten nach dem Messbeginn zu beobachten. 0,55 mm tiefe Kanäle zeigen keine Unregelmäßigkeiten, die über die messtechnisch bedingten Schwankungen erkennbar hinausgehen. Das Betriebsverhalten bei der Luftzahl 2 vergleicht Abbildung 5.42. Auch die hier verwendeten Messwerte stammen aus dem Wiederholungsexperiment. Im Fall von 1,5 mm tiefen Kanälen ist der Einbruch der Leistungsdichte bei der geringeren Luftzahl stärker ausgeprägt als bei der höheren. Auch bei 1,0 mm tiefen Kanälen kommt es zu einem deutlicheren Rückgang der Leistungsdichte. Zwar ist dieser nur von kurzer Dauer, der Verlauf der Segmentstromdichten zeigt aber, dass auch im Anschluss Versorgungshemmnisse bestehen, die zu reduzierten Stromdichten einiger Segmente führen. Lediglich 0,55 mm tiefe Kanäle lassen kaum Beeinträchtigungen der Versorgung erkennen.

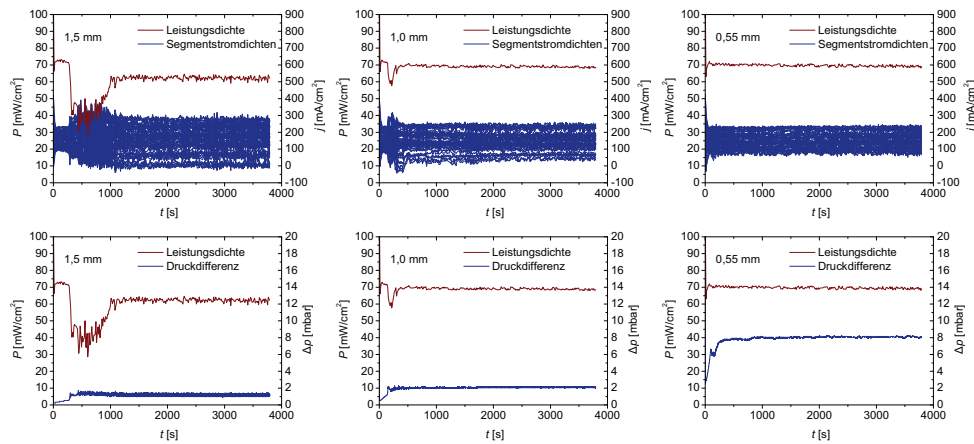


Abbildung 5.42: Betriebsverhalten in Abhängigkeit von den Kanaltiefen im Zelldesign SZ315F bei der Luftzahl 2; Kanaltiefen: links: 1,5 mm, MEA 22, Mitte: 1,0 mm, MEA 23, rechts: 0,55 mm MEA 24;  $j = 150 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\lambda_M = 4$ ,  $T = 70^\circ \text{C}$

### 5.3.3 Einfluss von Polytetrafluorethen im Elektrodengewebe

In einer Messzelle mit dem Design QZ18F und dem Kathoden-Strömungsverteiler K18G werden drei verschiedenartige MEAs untersucht, eine gewöhnliche MEA mit PTFE sowohl im Anoden- als auch im Kathodengewebe, eine MEA mit PTFE nur im Kathodengewebe und eine MEA mit PTFE nur im Anodengewebe. Abbildung 5.43 stellt die Ergebnisse des Erst-experiments zusammen.

Bei allen Betriebspunkten liefert die MEA ohne PTFE im Kathodengewebe im Vergleich eine deutlich reduzierte Leistungsdichte mit größeren zeitlichen Schwankungen. Bei  $300 \text{ mA/cm}^2$  und der Luftzahl 4 fällt die Zellspannung vor Erreichen der Messdauer auf 0 V. Abgesehen von der Ausnahme bei  $300 \text{ mA/cm}^2$  und der Luftzahl 8 sind die Druckdifferenzwerte aller drei MEAs vergleichbar. Dies lässt darauf schließen, dass der Leistungsrückgang bei der MEA ohne PTFE im Kathodengewebe weniger auf hinderliche Wasseransammlungen in den Kathodenkanälen zurückzuführen ist als vielmehr auf Transporthemmnisse innerhalb des Kathodengewebes. Auch ein erschwelter Übergang von Wassertropfen aus dem Gewebe in die Kathodenkanäle ist eine mögliche Ursache.

Das Wiederholungsexperiment bestätigt den positiven Einfluss von PTFE im Kathodengewebe auf das Betriebsverhalten (Abbildung 5.44). Die Unterschiede in den Messwerten der beiden MEAs mit PTFE im Kathodengewebe sind gering. Ein Einfluss von PTFE im Anodengewebe kann damit nicht nachgewiesen werden.

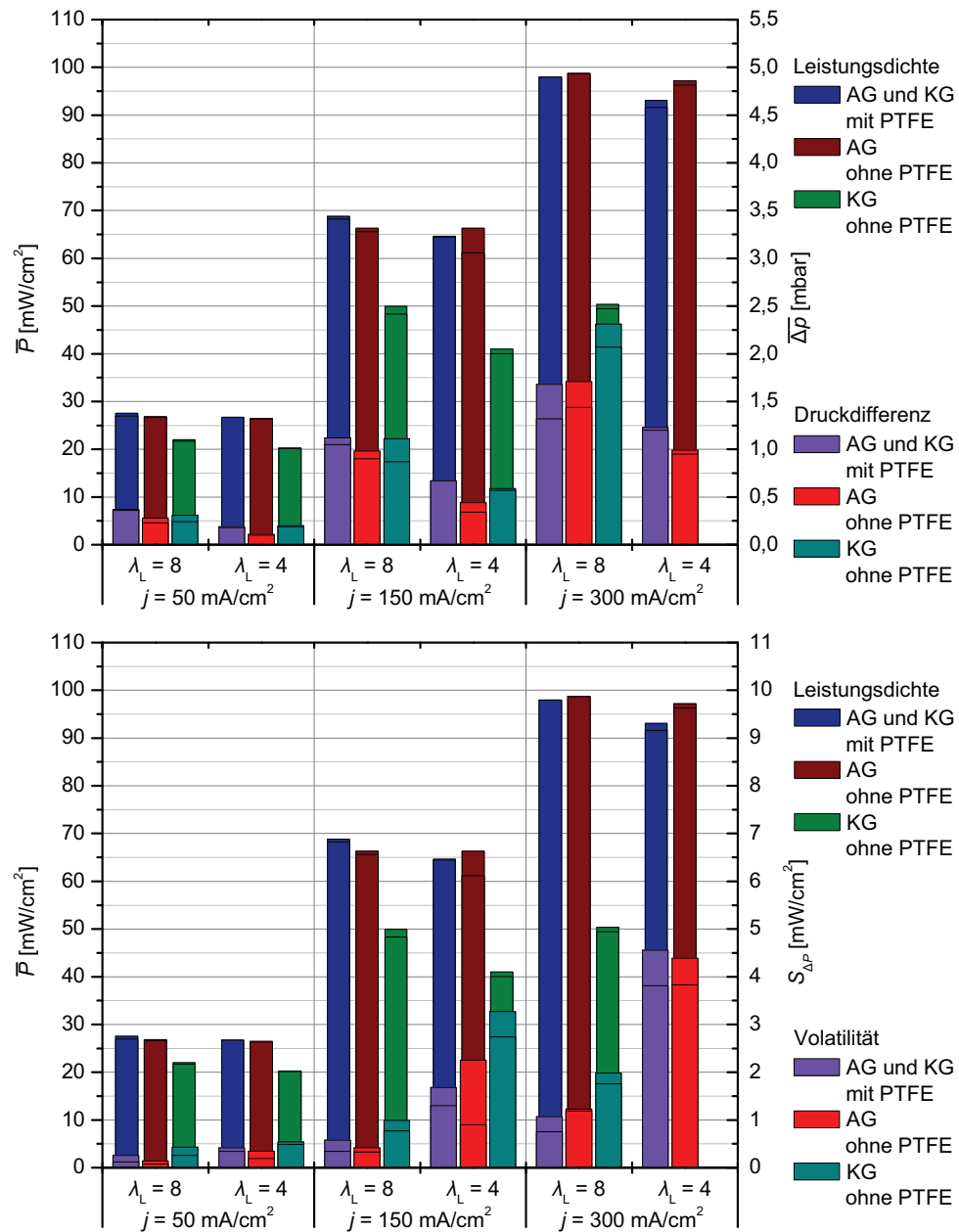


Abbildung 5.43: Erstexperiment zum Einfluss von Polytetrafluorethen im Elektrodengewebe;  
Strömungsverteiler: K18G; oben: Leistungsdichte und Druckdifferenz, unten: Leistungsdichte und Volatilität  
der Leistungsdichte; AG: Anodengewebe, KG: Kathodengewebe; AG und KG mit PTFE: MEA 25, AG ohne  
PTFE: MEA 26, KG ohne PTFE: MEA 27;  $\lambda_M = 4$ ,  $T = 70$  °C

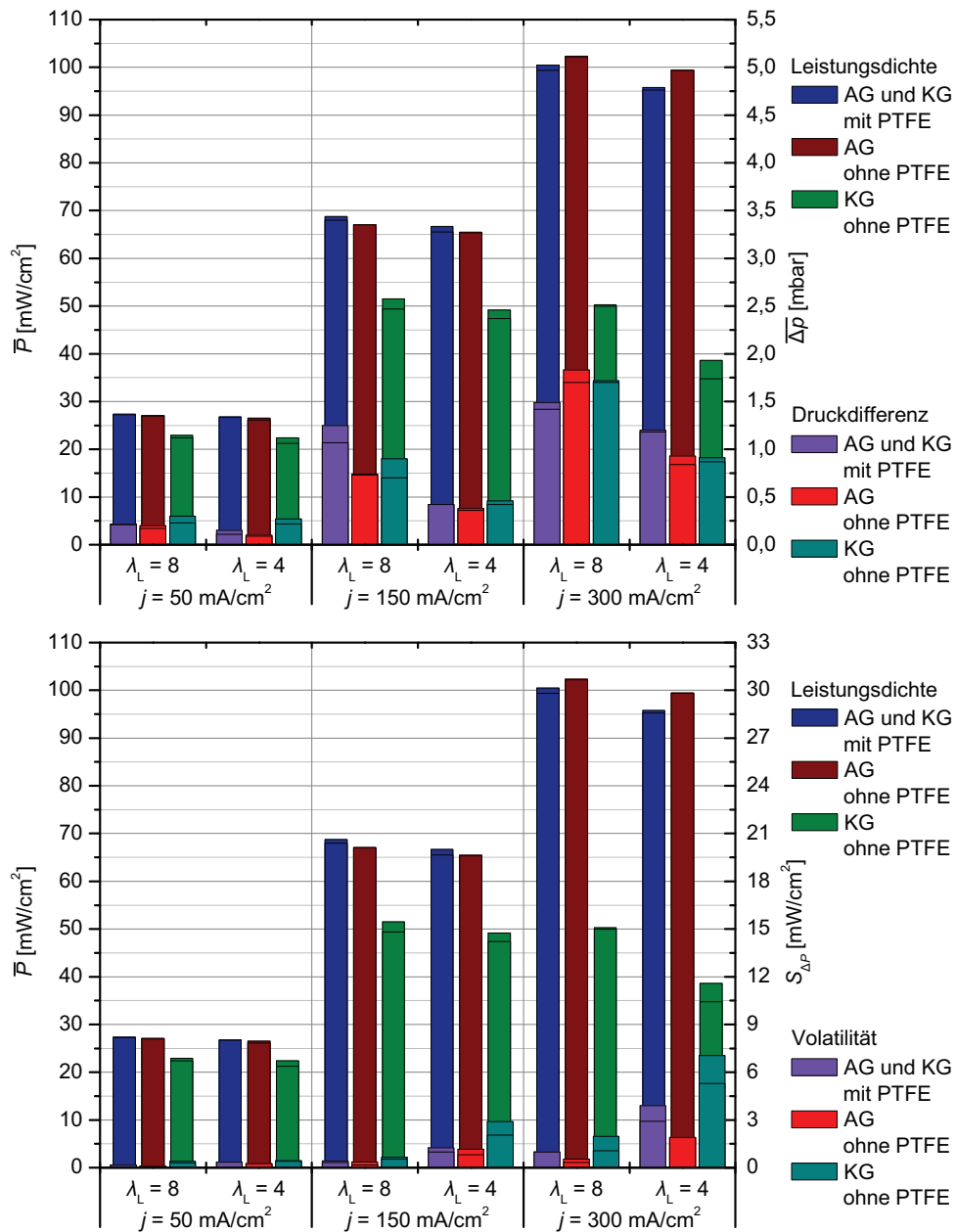


Abbildung 5.44: Wiederholungsexperiment zum Einfluss von Polytetrafluorethen im Elektrodengewebe; Strömungsverteiler: K18G; oben: Leistungsdichte und Druckdifferenz, unten: Leistungsdichte und Volatilität der Leistungsdichte; AG: Anodengewebe, KG: Kathodengewebe; AG und KG mit PTFE: MEA 28, AG ohne PTFE: MEA 29, KG ohne PTFE: MEA 30;  $\lambda_M = 4$ ,  $T = 70$  °C

### 5.3.4 Einfluss des Substrats und der mikroporösen Schicht

In einer Messzelle mit dem Design QZ18F und dem Kathoden-Strömungsverteiler K18G werden MEAs mit verschiedenen Diffusionsschichten untersucht, eine MEA mit Kohlenstoffvlies und eine MEA mit Kohlenstoffgewebe sowohl als Substrat der Anode als auch der Kathode. Während bei der MEA mit Kohlenstoffgewebe beidseitig eine mikroporöse Schicht verwendet wird, verfügt die MEA mit Kohlenstoffvlies nur anodenseitig über eine mikroporöse Schicht zwischen dem Substrat und der Katalysatorschicht. Die Ergebnisse des Erstexperiments sind in Abbildung 5.45 dargestellt.

Lediglich bei den durchschnittlichen Stromdichten 50 und 150 mA/cm<sup>2</sup> und der Luftzahl 16 sind die Leistungsdichten der beiden Proben vergleichbar. In allen anderen Betriebspunkten ist die gewebebasierte Diffusionsschicht von Vorteil, die Leistungsdichte ist hier im Durchschnitt deutlich höher und der Betrieb stabiler. Bei der Verwendung von Vlies ohne mikroporöse Schicht an der Kathodenseite führen Zellspannungsrückgänge auf 0 V in drei Betriebspunkten zu vorzeitigen Abbrüchen der Messungen. Die geringere Abnahme der Druckdifferenz mit der Luftzahl bei 50 mA/cm<sup>2</sup> deutet auf einen erschwerten Wasseraustrag aus den Kathodenkanälen hin. Gleichzeitig legt die vergleichbare Druckdifferenz bei 300 mA/cm<sup>2</sup> und der Luftzahl 16 weitere Ursachen für die wesentlich niedrigere Leistungsdichte der vliesbasierten Diffusionsschicht nahe. Um zu klären, welchen Anteil die Verwendung von Vlies als Substrat und der Verzicht auf die mikroporöse Schicht an der Kathodenseite an dem ungünstigeren Betriebsverhalten haben, sind weitere Untersuchungen erforderlich.

Das Wiederholungsexperiment bestätigt das überlegene Betriebsverhalten von gewebebasierten Diffusionsschichten in Verbindung mit mikroporösen Schichten, besonders bei mittleren und hohen Stromdichten und kleinen Luftzahlen (Abbildung 5.46).

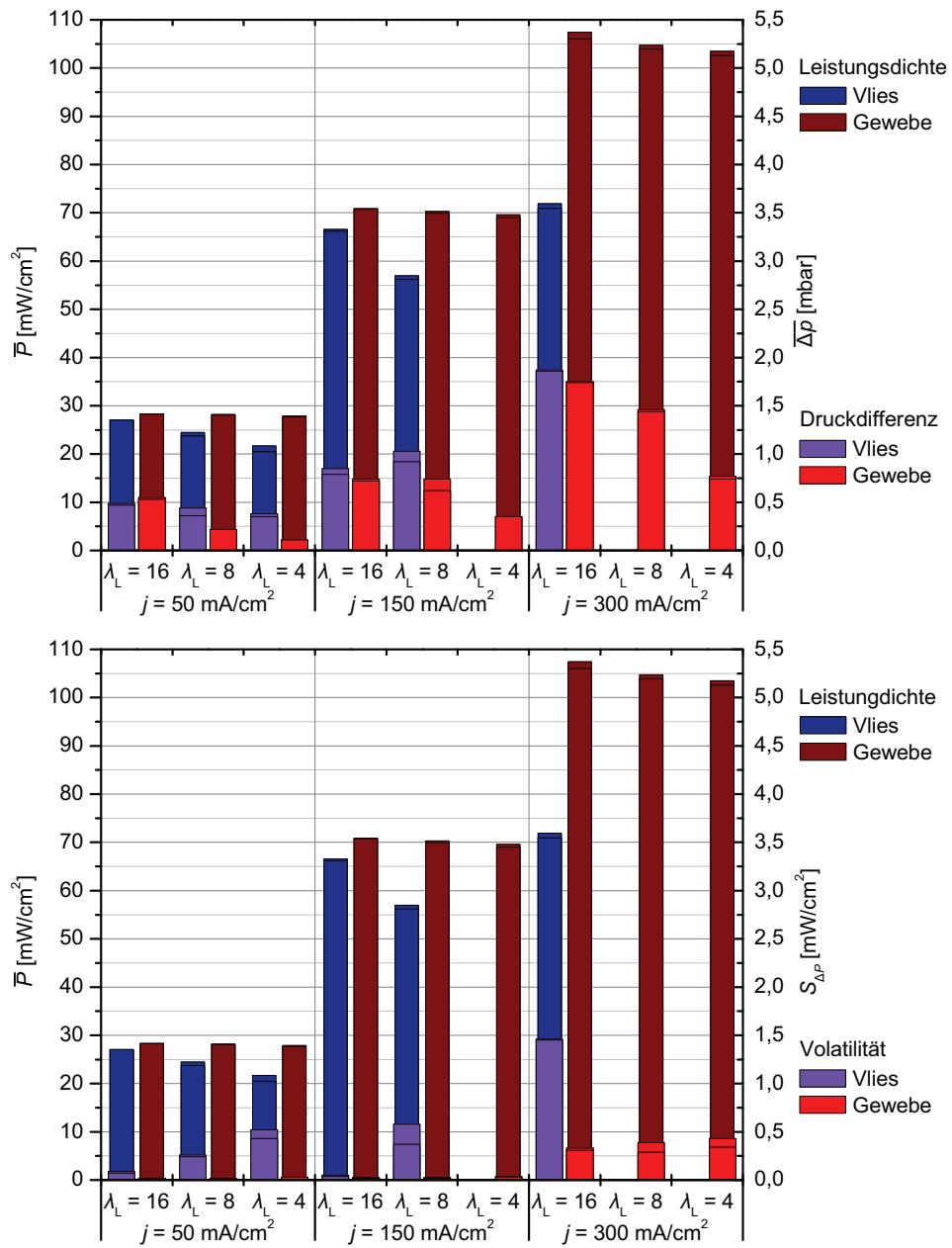


Abbildung 5.45: Erstexperiment zum Einfluss des Substrats und der mikroporösen Schicht; Strömungsverteiler: K18G; oben: Leistungsdichte und Druckdifferenz, unten: Leistungsdichte und Volatilität der Leistungsdichte; Vlies: MEA 31, nur anodenseitig mit mikroporöser Schicht, Gewebe: MEA 32, beidseitig mit mikroporöser Schicht;  $\lambda_M = 4$ ,  $T = 70$  °C

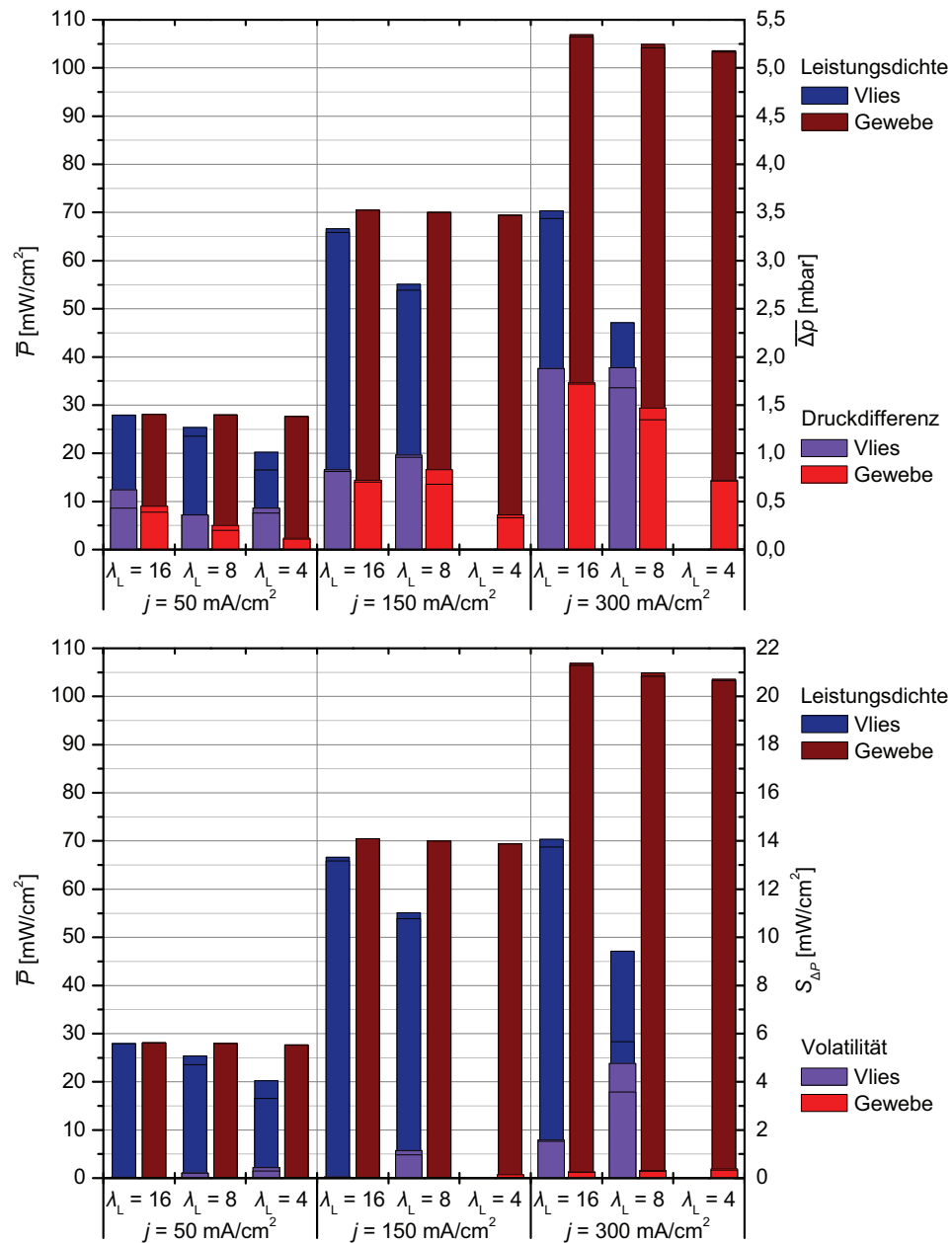


Abbildung 5.46: Wiederholungsexperiment zum Einfluss des Substrats und der mikroporösen Schicht; Strömungsverteiler: K18G; oben: Leistungsdichte und Druckdifferenz, unten: Leistungsdichte und Volatilität der Leistungsdichte; Vlies: MEA 33, nur anodenseitig mit mikroporöser Schicht, Gewebe: MEA 34, beidseitig mit mikroporöser Schicht;  $\lambda_M = 4$ ,  $T = 70$  °C

### 5.3.5 Einfluss der Oberflächeneigenschaften der Kathodenkanäle

Der Einfluss unterschiedlicher Oberflächeneigenschaften der Kathodenkanäle wird in Messzellen des Designs QZ18F und SZ315F mit verschiedenen Strömungsverteilern untersucht.

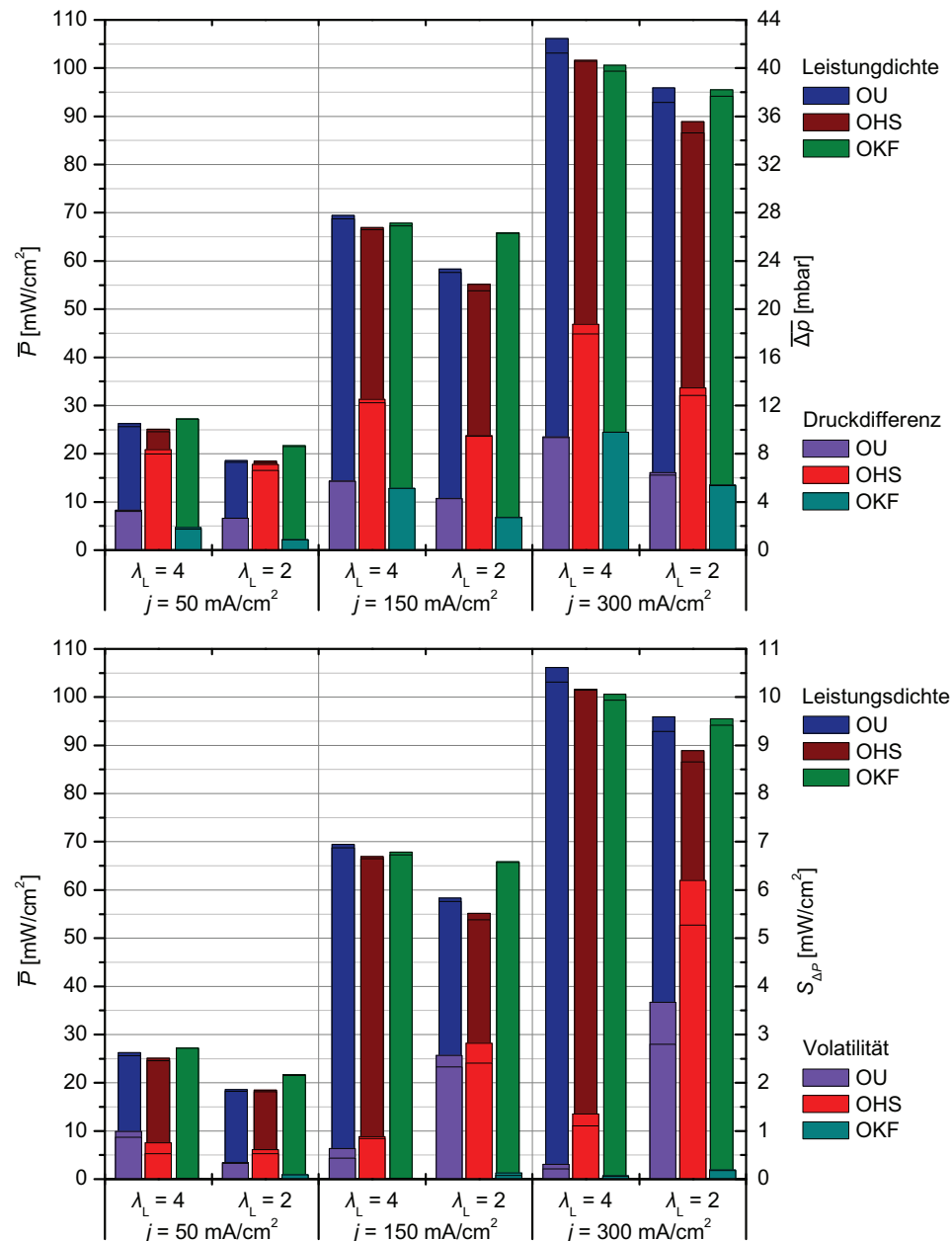


Abbildung 5.47: Einfluss der Oberflächeneigenschaften des Strömungsverteilers K18K1504; oben: Leistungsdichte und Druckdifferenz, unten: Leistungsdichte und Volatilität der Leistungsdichte; Behandlung der Kathodenkanäle: OU: unbehandelt, OHS: behandelt mit Nano Holz & Stein Versiegelung, OKF: behandelt mit KLINGERflon-Spray; MEA 18;  $\lambda_M = 4$ ,  $T = 70^\circ\text{C}$



Jede Geometrie wird mit unbehandelten, hydrophoben und hydrophilen Kanaloberflächen eingesetzt. In der kleineren Messzelle werden die Strömungsverteiler K18K1504 und K18G verwendet. Abbildung 5.47 stellt die Ergebnisse für die Kanalstruktur zusammen.

Bei der Luftzahl 4 ist die durchschnittliche Leistungsdichte bei allen Oberflächen vergleichbar. Die abnehmende Tendenz der Leistungsdichten bei 300 mA/cm<sup>2</sup> kann auf Alterungseffekte zurückgeführt werden. Die im Vergleich deutlich erhöhten Druckdifferenzwerte bei hydrophoben Kanälen weisen dennoch auf eine Verringerung des Kanalquerschnitts durch Wassertropfen hin. Erst bei der Luftzahl 2 zeigt sich, besonders bei den Stromdichten 150 und 300 mA/cm<sup>2</sup>, ein klarer Rückgang der Leistungsdichte bei hydrophoben Kanälen. Hydrophile Kanaloberflächen liefern bei der Luftzahl 2 und den Stromdichten 50 und 150 mA/cm<sup>2</sup> die höchste Leistungsdichte. Meist ist die Druckdifferenz geringer als bei den beiden übrigen Oberflächen. Die Vorteile hydrophiler Kanäle werden vor allem bei der Stabilität des Betriebsverhaltens deutlich. Die Volatilität der Leistungsdichte ist in allen Betriebspunkten die geringste. Hydrophobe Kanäle weisen dagegen meist die höchsten Schwankungen in der Leistungsdichte auf. Abbildung 5.48 zeigt exemplarisch den zeitlichen Verlauf der Leistungsdichte, der Segmentstromdichten und der kathodenseitigen Druckdifferenz bei der Luftzahl 4 und der Stromdichte 150 mA/cm<sup>2</sup>.

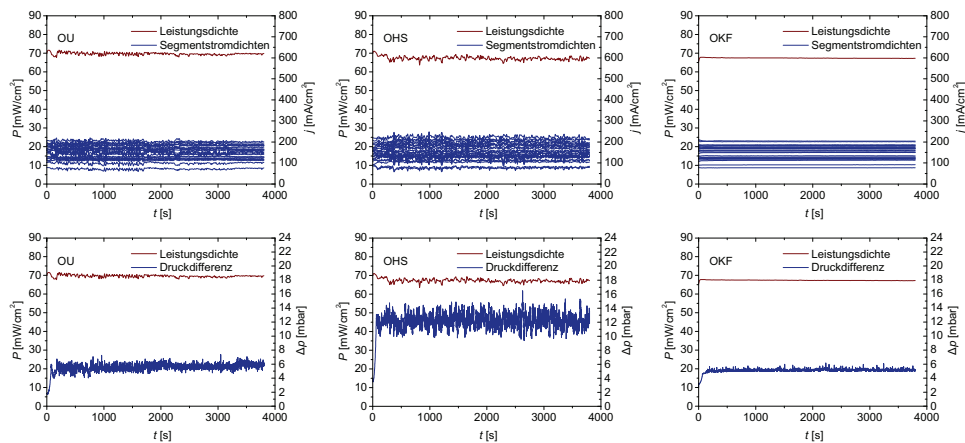


Abbildung 5.48: Betriebsverhalten des Strömungsverteilers K18K1504 in Abhängigkeit von den Oberflächeneigenschaften; Behandlung der Kathodenkanäle: OU: unbehandelt, OHS: behandelt mit Nano Holz & Stein Versiegelung, OKF: behandelt mit KLINGERflon-Spray; MEA 18;  $j = 150 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\lambda_M = 4$ ,  $\lambda_L = 4$ ,  $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$

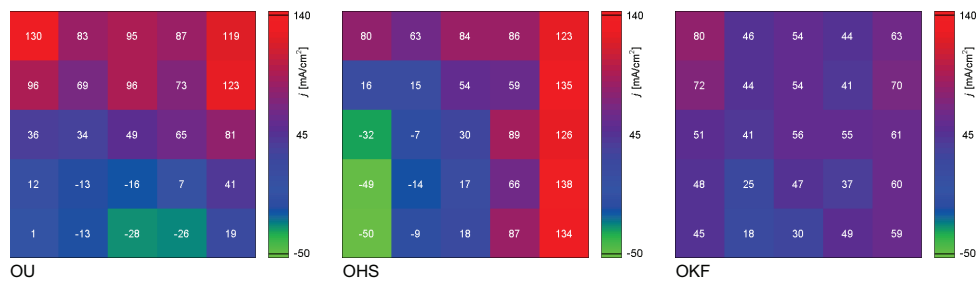


Abbildung 5.49: Stromdichteverteilung des Strömungsverteilers K18K1504 in Abhängigkeit von den Oberflächeneigenschaften; Behandlung der Kathodenkanäle: OU: unbehandelt, OHS: behandelt mit Nano Holz & Stein Versiegelung, OKF: behandelt mit KLINGERflon-Spray; MEA 18;  $j = 50 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\lambda_M = 4$ ,  $\lambda_L = 4$ ,  $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$

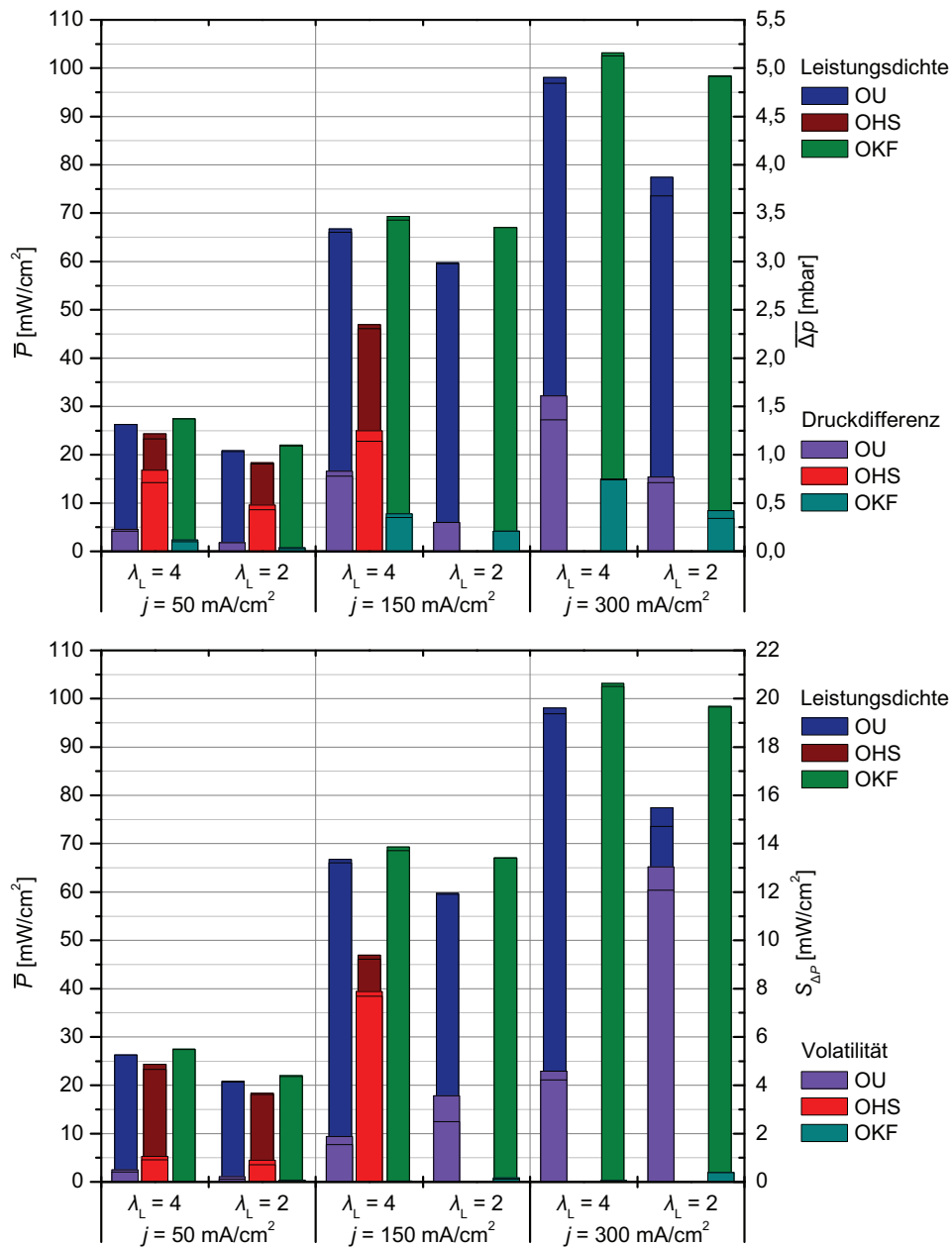


Abbildung 5.50: Einfluss der Oberflächeneigenschaften im Strömungsverteiler K18G; oben: Leistungsdichte und Druckdifferenz, unten: Leistungsdichte und Volatilität der Leistungsdichte; Behandlung der Kathodenkanäle: OU: unbehandelt, OHS: behandelt mit Nano Holz & Stein Versiegelung, OKF: behandelt mit KLINGERflon-Spray; MEA 18;  $\lambda_M = 4$ ,  $T = 70^\circ\text{C}$

Obwohl die Unterschiede in der durchschnittlichen Leistungsdichte gering sind, belegt der nahezu konstante zeitliche Verlauf der Leistungsdichte, der Segmentstromdichten und der Druckdifferenz den positiven Einfluss hydrophiler Kathodenkanäle auf das Betriebsverhalten. Dieser zeigt sich auch in der Stromdichteverteilung bei der Luftzahl 4 und 50 mA/cm². In

Abbildung 5.49 ist jeweils eine charakteristische Stromdichteverteilung bei dem Betriebspunkt dargestellt. Der gehemmte Wasseraustrag bei unbehandelten Kanälen führt zu negativen Stromdichten, wobei die Lage der betroffenen Segmente im gesamten unteren Zellbereich variiert. Hydrophobe Kanäle bewirken negative Segmentstromdichten auch in höher gelegenen Segmenten. Hier stellt sich eine Verteilung ein, bei der die Lage der betroffenen Segmente kaum von der Zeit abhängt. Bei hydrophilen Kanälen treten zu keinem Zeitpunkt negative Segmentstromdichten auf.

Noch unterschiedlicher wirken sich die drei Oberflächen im Strömungsverteiler K18G auf den Wasseraustrag aus (Abbildung 5.50). Der negative Einfluss hydrophober Kathodenkanäle ist in allen Betriebspunkten erkennbar. Die Messungen bei  $150 \text{ mA/cm}^2$  und der Luftzahl 2 sowie bei  $300 \text{ mA/cm}^2$  und den Luftzahlen 4 und 2 werden aufgrund eines Spannungsrückgangs auf 0 V vorzeitig beendet. Hydrophile Kanäle zeigen dagegen die besten Ergebnisse. Die Durchschnittswerte der Leistungsdichte sind in allen Betriebspunkten höher, die der Druckdifferenz und der Volatilität der Leistungsdichte geringer als die bei unbehandelten und hydrophoben Kanälen. Abbildung 5.51 illustriert mit dem zeitlichen Verlauf der Leistungsdichte, der Segmentstromdichten und der kathodenseitigen Druckdifferenz das Betriebsverhalten exemplarisch bei der Luftzahl 4 und der Stromdichte  $150 \text{ mA/cm}^2$ .

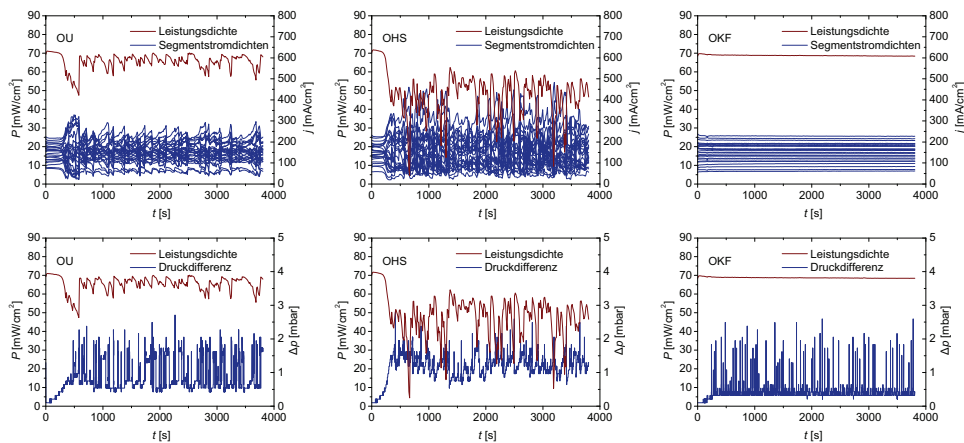


Abbildung 5.51: Betriebsverhalten des Strömungsverteilers K18G in Abhängigkeit von den Oberflächeneigenschaften; Behandlung der Kathodenkanäle: OU: unbehandelt, OHS: behandelt mit Nano Holz & Stein Versiegelung, OKF: behandelt mit KLINGERflon-Spray; MEA 18;  $j = 150 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\lambda_M = 4$ ,  $\lambda_L = 4$ ,  $T = 70^\circ \text{C}$

Zu Beginn der Messungen sind die Werte der Leistungsdichte, der Segmentstromdichten und der Druckdifferenz bei allen drei Oberflächen vergleichbar. Mit der Bildung von Wassertropfen steigt die Druckdifferenz an. Bei unbehandelten Kanälen wird die Sauerstoffversorgung in einigen Zellbereichen eingeschränkt und die sinkenden Stromdichten der zugehörigen Segmente werden von den steigenden Stromdichten der übrigen Segmente kompensiert. Gleichzeitig kommt es zu einem ausgeprägten Rückgang der Leistungsdichte. Im weiteren Verlauf beschreiben die Schwankungen der dargestellten Größen einen dauerhaft instabilen Zellbetrieb, bei dem die Leistungsdichte nur noch kurzzeitig in die Nähe ihres Ausgangswertes zurückkehrt. Hydrophobe Oberflächen verstärken die Beeinträchtigungen durch Wasser in den Kathodenkanälen. Der erstmalige Druckdifferenzanstieg erfolgt schneller, ebenso wie der synchrone Einbruch der Leistungsdichte.

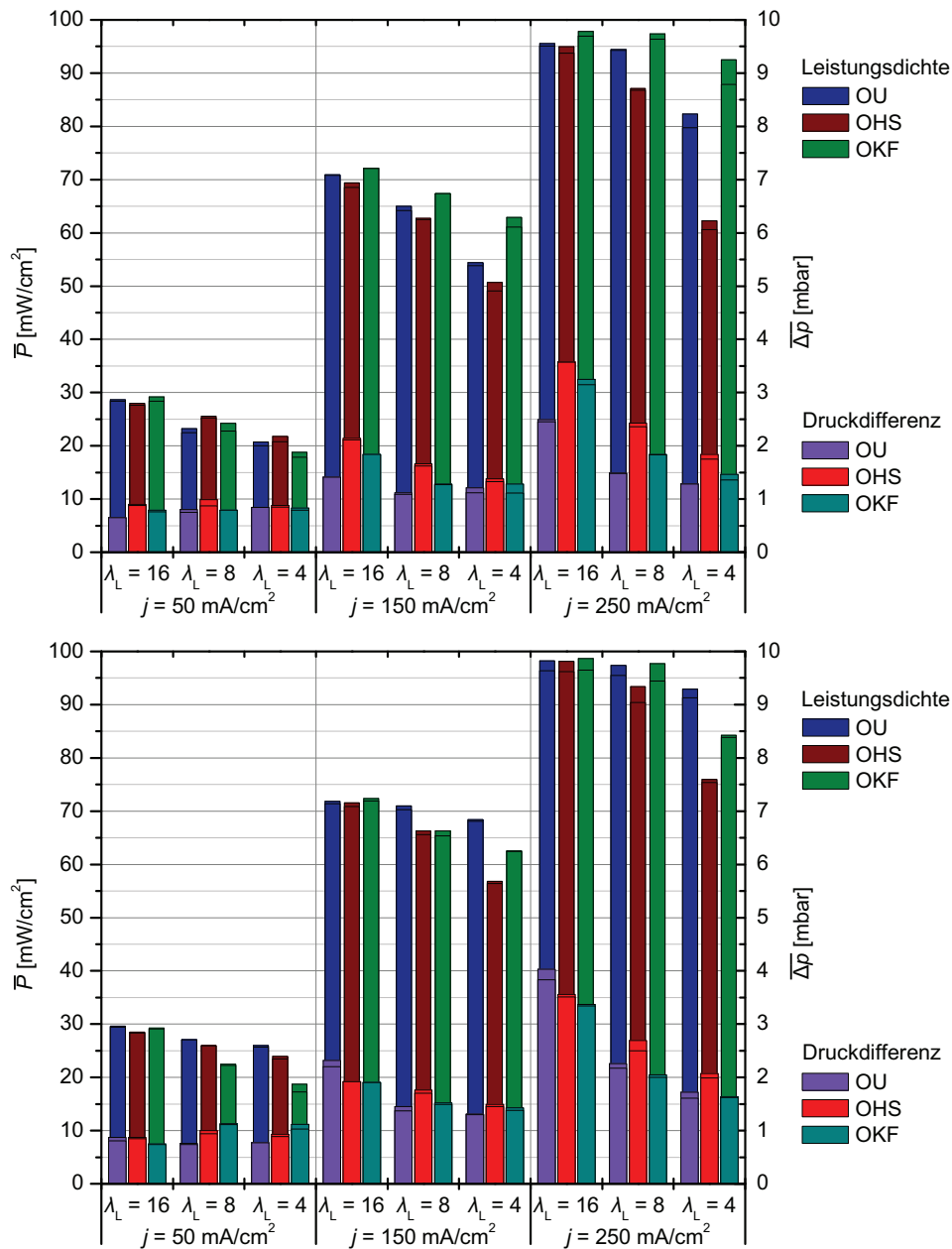


Abbildung 5.52: Einfluss der Oberflächeneigenschaften des Strömungsverteilers K315K15; oben: Erstexperiment, OU: MEA 35, OHS: MEA 36, OKF: MEA 37, unten: Wiederholungsexperiment, OU: MEA 19<sup>a</sup>, OHS: MEA 38, OKF: MEA 39; Behandlung der Kathodenkanäle: OU: unbehandelt, OHS: behandelt mit Nano Holz & Stein Versiegelung, OKF: behandelt mit KLINGERflon-Spray;  $\lambda_M = 4$ ,  $T = 70$  °C

<sup>a</sup> Die Werte dieser Messung sind identisch mit den Werten des Erstexperiments mit dem Strömungsverteiler K315K15 in Abbildung 5.39, sie stammen aus derselben Messung.

Die Segmentstromdichten weichen deutlich stärker von der Ausgangsverteilung ab und der Zellbetrieb ist durch extreme Schwankungen gekennzeichnet. Bei hydrophilen Kanälen ist der anfängliche Druckdifferenzanstieg im Vergleich nur gering und die häufigen Druckdifferenzspitzen weisen auf einen gleichmäßigeren Wasseraustrag hin. Die Werte der Leistungsdichte und der Segmentstromdichten sind annähernd konstant und stehen für einen stabilen Zellbetrieb.

Die Ergebnisse der Untersuchungen im Anwendungsmaßstab mit der Kanalstruktur K315K15 fasst Abbildung 5.52 zusammen. Zwar geht die Leistungsdichte im Fall hydrophober Kathodenkanäle bei den Stromdichten 150 und 250 mA/cm<sup>2</sup> stärker mit der Luftzahl zurück als im Fall unbehandelter und hydrophiler Kanäle, darüber hinaus liefern die Durchschnittswerte aber ein widersprüchliches Bild. Bei allen drei Kanaloberflächen ist der Zellbetrieb bei der Luftzahl 16 weitgehend stabil. Bei der Luftzahl 4 kommt es dagegen zu einem sprunghaften Abfall der Leistungsdichte nach dem Messbeginn. Abbildung 5.53 zeigt beispielhaft den zeitlichen Verlauf der Leistungsdichte, der Segmentstromdichten und der Druckdifferenz bei unbehandelten Kanaloberflächen und den drei untersuchten Stromdichten mit den Werten des Erstexperiments.

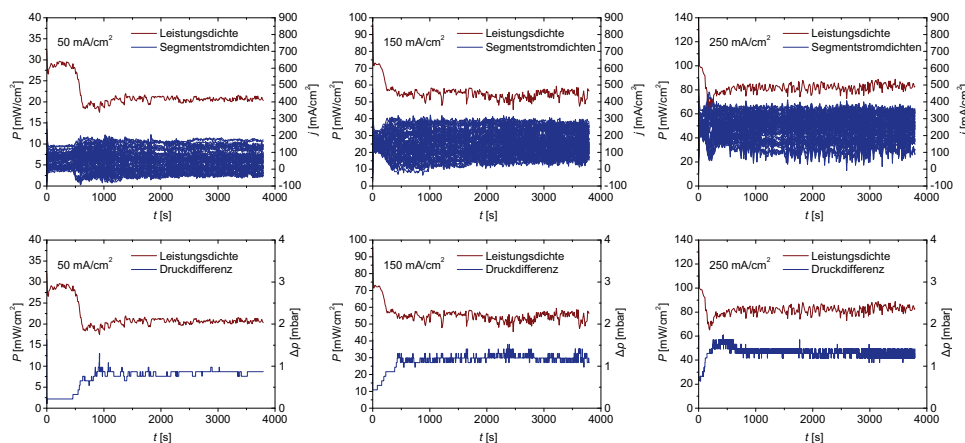


Abbildung 5.53: Betriebsverhalten des Strömungsverteilers K315K15 in Abhängigkeit von der Stromdichte; Kathodenkanäle unbehandelt; MEA 35; links:  $j = 50 \text{ mA/cm}^2$ , Mitte:  $j = 150 \text{ mA/cm}^2$ , rechts:  $j = 250 \text{ mA/cm}^2$   
 $\lambda_M = 4$ ,  $\lambda_L = 4$ ,  $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$

Je nach Stromdichte erfolgt die Bildung von Wassertropfen mit unterschiedlichen Geschwindigkeiten. Entsprechend treten die verursachten Beeinträchtigungen mit zunehmender Stromdichte schneller auf. Die Verteilungen der Stromdichte und der Temperatur deuten darauf hin, dass die Sauerstoffversorgung vor allem in den Kanälen links und rechts der Mitte eingeschränkt wird, während die Kanäle im mittleren Bereich verstärkt durchströmt werden. Abbildung 5.54 zeigt Verteilungen, die sich jeweils nach dem Einbruch der Leistungsdichte einstellen. Eine mögliche Erklärung liegt in der besonderen Konstruktion der Messzelle. Da diese nur seitlich mit Schrauben verspannt ist, ergeben sich dort geringfügig kleinere Kanalquerschnitte als im mittleren Bereich, womit der Wasseraustrag an den Seiten erschwert wird. Im Erstexperiment ist die Stromdichteverteilung bei 50 mA/cm<sup>2</sup> weniger symmetrisch und negative Segmentstromdichten zeigen sich zeitweise nur in einer Zelhälfte, deshalb werden in diesem Fall Werte des Wiederholungsexperiments für die entsprechende Darstellung in Abbildung 5.54 verwendet.

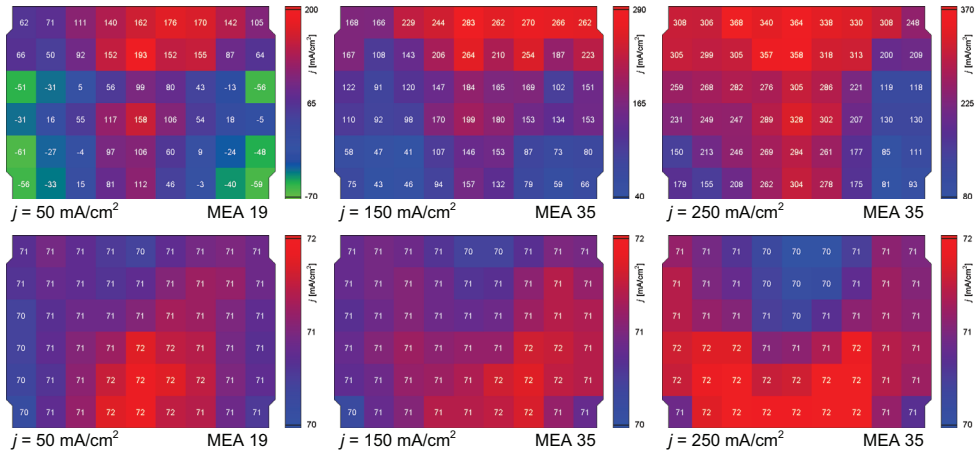


Abbildung 5.54: Stromdichte- und Temperaturverteilung des Strömungsverteilers K315K15 in Abhängigkeit von der Stromdichte; Kathodenkanäle unbehandelt;  $\lambda_M = 4$ ,  $\lambda_L = 4$ ,  $T = 70^\circ\text{C}$

Auch die Oberflächeneigenschaften entscheiden darüber, wie schnell Versorgungshemmnisse auftreten. Abbildung 5.55 vergleicht das zugehörige Betriebsverhalten der drei Oberflächen bei der Stromdichte  $150\text{ mA/cm}^2$  und der Luftzahl 4. Hydrophobe Kanaloberflächen bewirken einen erkennbar schnelleren Druckanstieg und Leistungsrückgang als die beiden übrigen. Besonders im Fall der unbehandelten und hydrophilen Kanäle ist der zeitliche Verlauf nach dem Leistungsabfall kaum reproduzierbar. Hier werden Oszillationen der Druckdifferenz und der Leistungsdichte in verschiedenen Intensitäten beobachtet. Abbildung 5.53 enthält die erste, Abbildung 5.55 die zweite Messung des Erstexperiments bei  $150\text{ mA/cm}^2$ , der Luftzahl 4 und unbehandelten Kanaloberflächen. Während die Schwankungen bei der ersten Messung geringer sind, zeigen sich bei der zweiten Messung deutliche Oszillationen der Druckdifferenz, die mit Schwankungen der Leistungsdichte korrelieren.

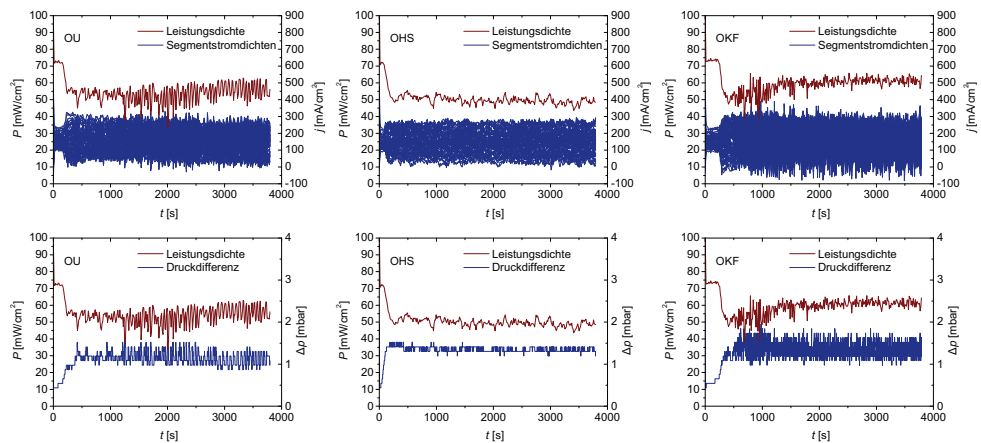


Abbildung 5.55: Betriebsverhalten des Strömungsverteilers K315K15 in Abhängigkeit von den Oberflächeneigenschaften im Erstexperiment; Behandlung der Kathodenkanäle: OU: unbehandelt, MEA 35, OHS: behandelt mit Nano Holz & Stein Versiegelung, MEA 36, OKF: behandelt mit KLINGERflon-Spray, MEA 37;  $j = 150\text{ mA/cm}^2$ ,  $\lambda_M = 4$ ,  $\lambda_L = 4$ ,  $T = 70^\circ\text{C}$

Beim Wiederholungsexperiment, das mit MEAs einer anderen Charge durchgeführt wird, ist der Rückgang der durchschnittlichen Leistungsdichte mit der Luftzahl überwiegend geringer als beim Erstexperiment. Auch hier kommt es zu einem Einbruch der Leistungsdichte nach dem Messbeginn, der aber im Fall der unbehandelten und hydrophoben Kanaloberflächen weniger stark ausgeprägt ist (Abbildung 5.56).

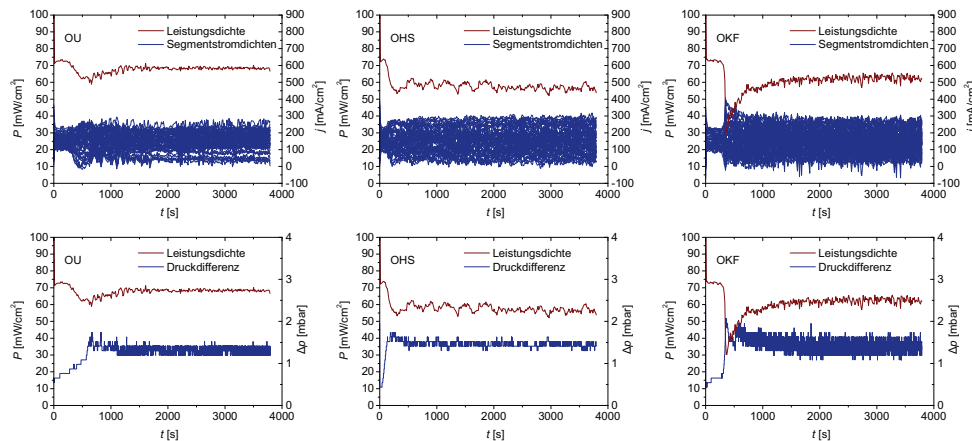


Abbildung 5.56: Betriebsverhalten des Strömungsverteilers K315K15 in Abhängigkeit von den Oberflächeneigenschaften im Wiederholungsexperiment; Behandlung der Kathodenkanäle: OU: unbehandelt, MEA 19, OHS: behandelt mit Nano Holz & Stein Versiegelung, MEA 38, OKF: behandelt mit KLINGERflon-Spray, MEA 39;  $j = 150 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\lambda_M = 4$ ,  $\lambda_L = 4$ ,  $T = 70^\circ \text{C}$

Das unterschiedliche Verhalten von MEAs aus verschiedenen Chargen wird auch bei den Untersuchungen mit der Gitterstruktur K315G10 deutlich, deren Ergebnisse in Abbildung 5.57 zusammengefasst sind. Im Wiederholungsexperiment werden durchgängig höhere Leistungsdichten erreicht als im Erstexperiment und der Rückgang der Leistungsdichte mit der Luftzahl nimmt tendenziell ab.

Im Vergleich zur Kanalstruktur K315K15 ist der Rückgang der Leistungsdichte mit der Luftzahl wesentlich geringer, aufgrund der reduzierten Kanaltiefe stellt sich aber eine höhere Druckdifferenz ein. Hydrophobe Kanaloberflächen haben vor allem bei den Luftzahlen 4 und 2 eine negative Wirkung auf die durchschnittliche Leistungsdichte und die Druckdifferenz. Die Durchschnittswerte un behandelter und hydrophiler Oberflächen sind überwiegend ähnlich. Abbildung 5.58 zeigt den charakteristischen zeitlichen Verlauf der Leistungsdichte, der Segmentstromdichten und der Druckdifferenz bei un behandelten Kanälen, der Luftzahl 4 und den drei untersuchten Stromdichten.

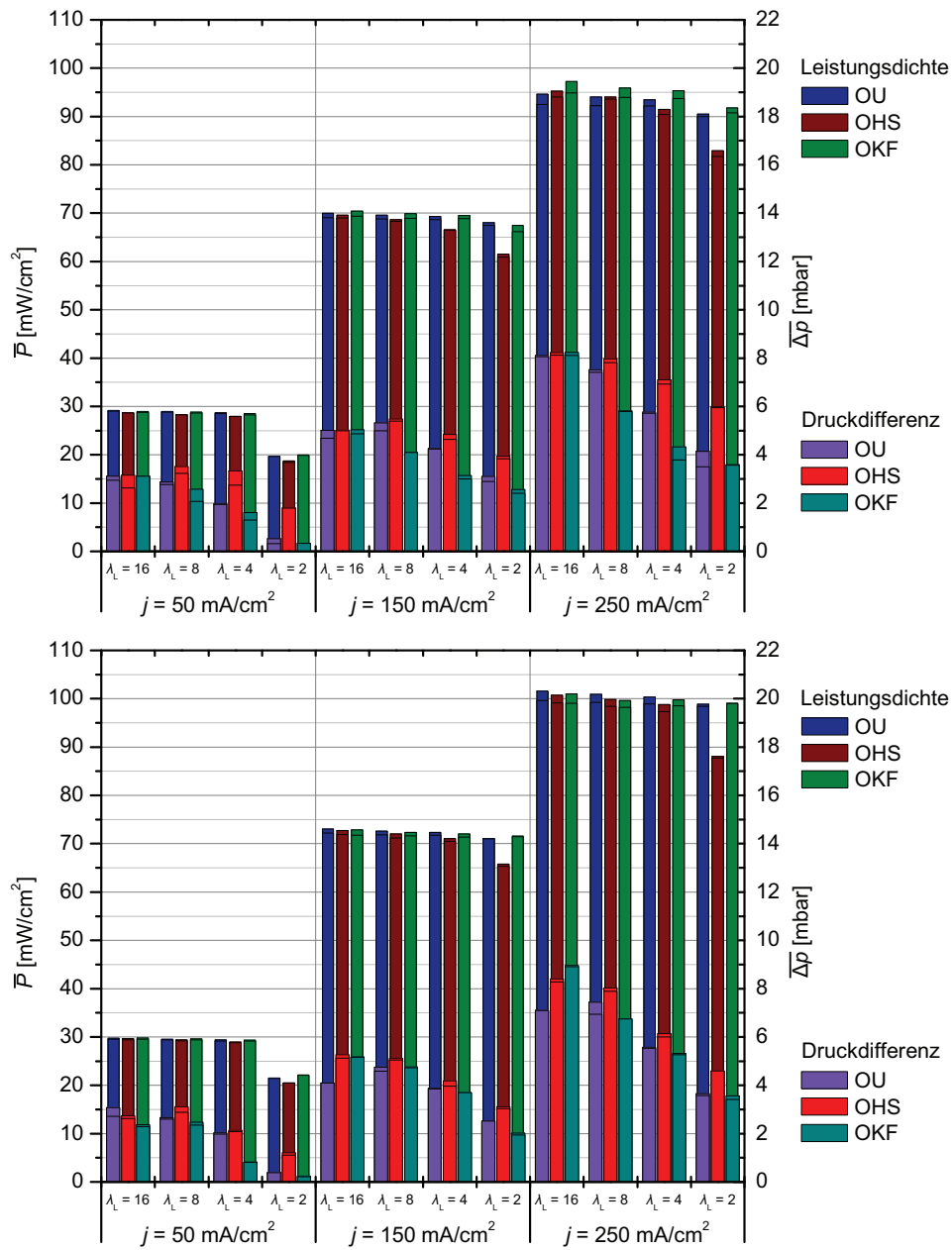


Abbildung 5.57: Einfluss der Oberflächeneigenschaften des Strömungsverteilers K315G10; oben: Erstexperiment, OU: MEA 40, OHS: MEA 41, OKF: MEA 42, unten: Wiederholungsexperiment, OU: MEA 43, OHS: MEA 44, OKF: MEA 45; Behandlung der Kathodenkanäle: OU: unbehandelt, OHS: behandelt mit Nano Holz & Stein Versiegelung, OKF: behandelt mit KLINGERflon-Spray;  $\lambda_M = 4$ ,  $T = 70$  °C



## 5 Untersuchungen zum Wasseraustrag

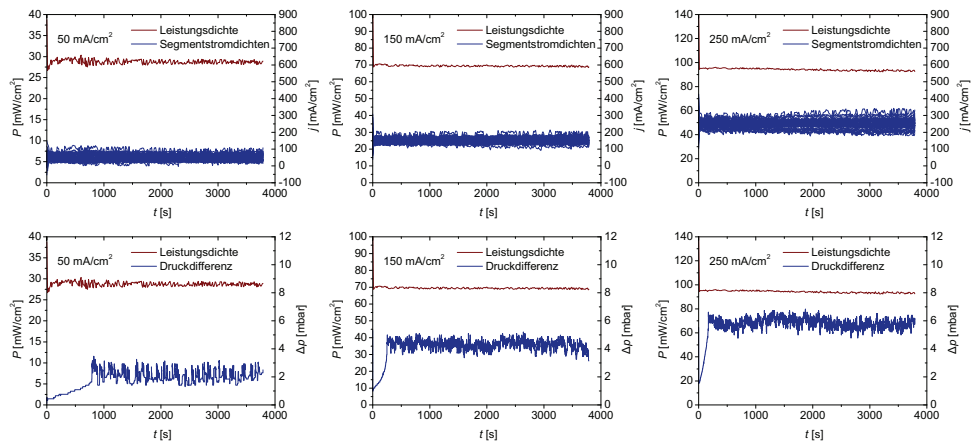


Abbildung 5.58: Betriebsverhalten des Strömungsverteilers K315G10 in Abhängigkeit von der Stromdichte; Kathodenkanäle unbehandelt; links:  $j = 50 \text{ mA/cm}^2$ , Mitte:  $j = 150 \text{ mA/cm}^2$ , rechts:  $j = 250 \text{ mA/cm}^2$ ; MEA 40;  $\lambda_M = 4$ ,  $\lambda_L = 4$ ,  $T = 70^\circ\text{C}$

Obwohl die Druckdifferenz bei allen Betriebspunkten ansteigt, zeigen sich kaum Auswirkungen auf die Segmentstromdichten und die durchschnittliche Leistungsdichte. Auch aus den Stromdichteverteilungen ergeben sich keine deutlichen Hinweise auf Beeinträchtigungen der Sauerstoffversorgung. Lediglich die Temperaturverteilungen bei den Stromdichten 150 und  $250 \text{ mA/cm}^2$  lassen vermuten, dass ein überdurchschnittlicher Luftmengenstrom den mittleren Zellbereich passiert (Abbildung 5.59).

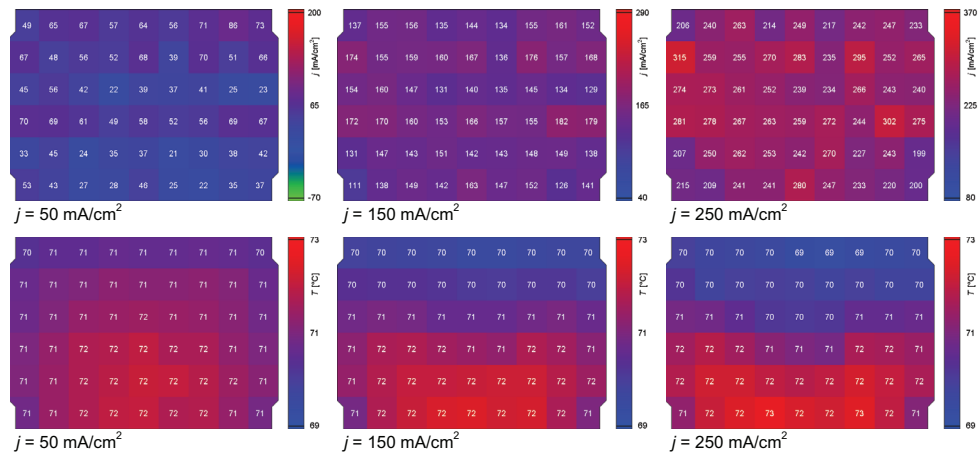


Abbildung 5.59: Stromdichte- und Temperaturverteilung des Strömungsverteilers K315G10 in Abhängigkeit von der Stromdichte; Kathodenkanäle unbehandelt; MEA 40;  $\lambda_M = 4$ ,  $\lambda_L = 4$ ,  $T = 70^\circ\text{C}$

Der unvorteilhafte Einfluss hydrophober Kanaloberflächen zeigt sich im Vergleich des zeitlichen Verlaufs der Segmentstromdichten aller drei Oberflächen in Abbildung 5.60. Hier wird auch ein Unterschied in der Wirkung von unbehandelten und hydrophilen Kanaloberflächen deutlich. Während die kathodenseitige Druckdifferenz bei unbehandelten Kanälen ausgeprägten Schwankungen unterliegt, ist deren Verlauf bei hydrophilen Kanälen vergleichsweise ruhig. Das Wiederholungsexperiment bestätigt dieses charakteristische Merkmal, auch wenn der Unterschied der Durchschnittswerte in diesem Fall kleiner ist.

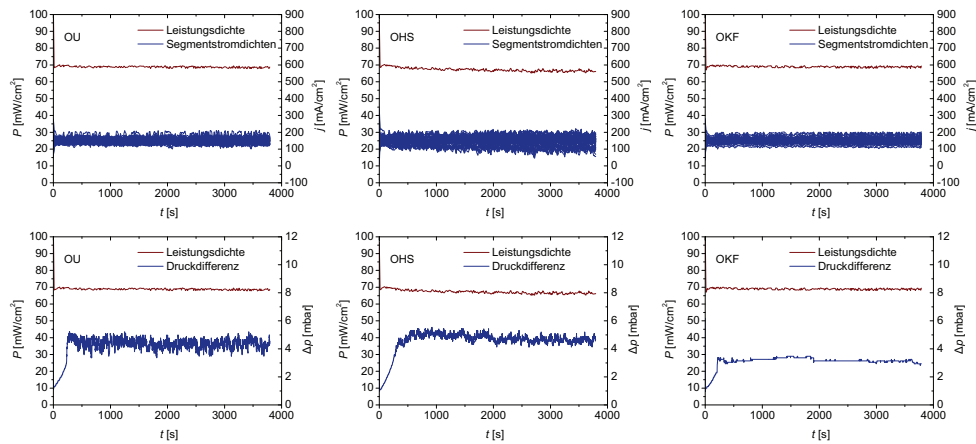


Abbildung 5.60: Betriebsverhalten des Strömungsverteilers K315G10 in Abhängigkeit von den Oberflächeneigenschaften bei der Luftzahl 4; Behandlung der Kathodenkanäle: OU: unbehandelt, MEA 40, OHS: behandelt mit Nano Holz & Stein Versiegelung, MEA 41, OKF: behandelt mit KLINGERflon-Spray, MEA 42;  $j = 150 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\lambda_M = 4$ ,  $T = 70^\circ \text{C}$

In Abbildung 5.61 ist die Stromdichte- und Temperaturverteilung in Abhängigkeit von der Kanaloberfläche bei  $150 \text{ mA/cm}^2$  und der Luftzahl 4 dargestellt. Nur bei hydrophoben Kanaloberflächen gehen die Segmentstromdichten in den unteren seitlichen Zellbereichen sichtbar zurück. Die Temperaturverteilung lässt dagegen auch bei unbehandelten Kanälen Anzeichen für eine inhomogene Versorgung erkennen.

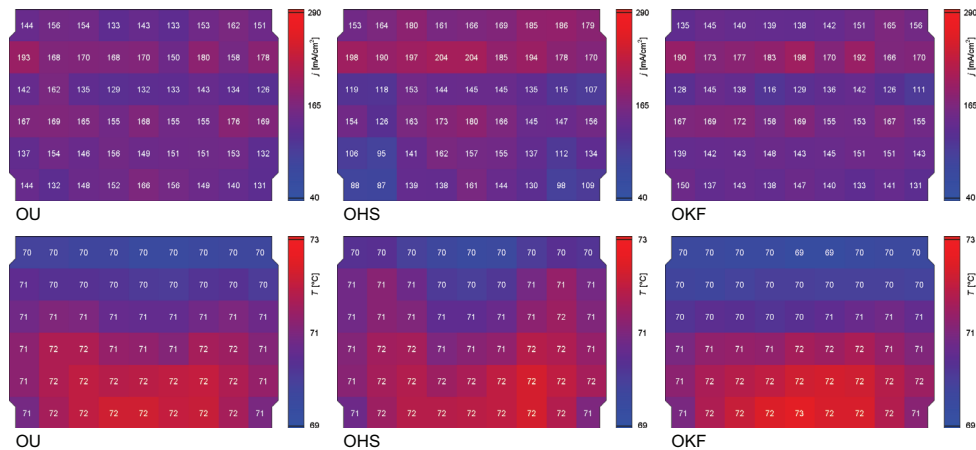


Abbildung 5.61: Stromdichte- und Temperaturverteilung des Strömungsverteilers K315G10 in Abhängigkeit von den Oberflächeneigenschaften bei der Luftzahl 4; Behandlung der Kathodenkanäle: OU: unbehandelt, MEA 40, OHS: behandelt mit Nano Holz & Stein Versiegelung, MEA 41, OKF: behandelt mit KLINGERflon-Spray, MEA 42;  $j = 150 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\lambda_M = 4$ ,  $T = 70^\circ \text{C}$

Bei der Luftzahl 2 nehmen die Beeinträchtigungen der Sauerstoffversorgung zu und es kommt bei allen drei Oberflächen zu einem Leistungsrückgang nach dem Messbeginn (Abbildung 5.62). Selbst bei hydrophilen Kanaloberflächen, die bezüglich des zeitlichen Verlaufs der Segmentstromdichten und der Druckdifferenz das beste Ergebnis zeigen, finden sich Hinweise auf hinderliche Wasseransammlungen.

## 5 Untersuchungen zum Wasseraustrag

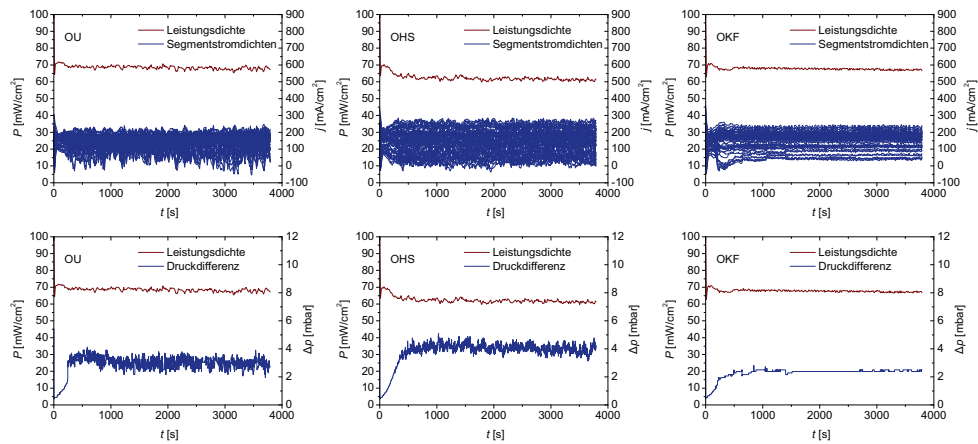


Abbildung 5.62: Betriebsverhalten des Strömungsverteilers K315G10 in Abhängigkeit von den Oberflächeneigenschaften bei der Luftzahl 2; Behandlung der Kathodenkanäle: OU: unbehandelt, MEA 40, OHS: behandelt mit Nano Holz & Stein Versiegelung, MEA 41, OKF: behandelt mit KLINGERflon-Spray, MEA 42;  $j = 150 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\lambda_M = 4$ ,  $T = 70^\circ \text{C}$

Wie die Stromdichteverteilungen in Abbildung 5.63 belegen, sind bei unbehandelten und hydrophoben Kanaloberflächen besonders Gebiete im unteren seitlichen Bereich von Transporthemmnissen betroffen, wobei negative Segmentstromdichten gemessen werden. Hydrophile Kanaloberflächen führen zu einer homogenen Stromdichteverteilung, doch auch bei diesen kann es zu negativen Segmentstromdichten im unteren Zellbereich kommen. Die zugehörigen Temperaturverteilungen der drei Oberflächen unterscheiden sich nur geringfügig.

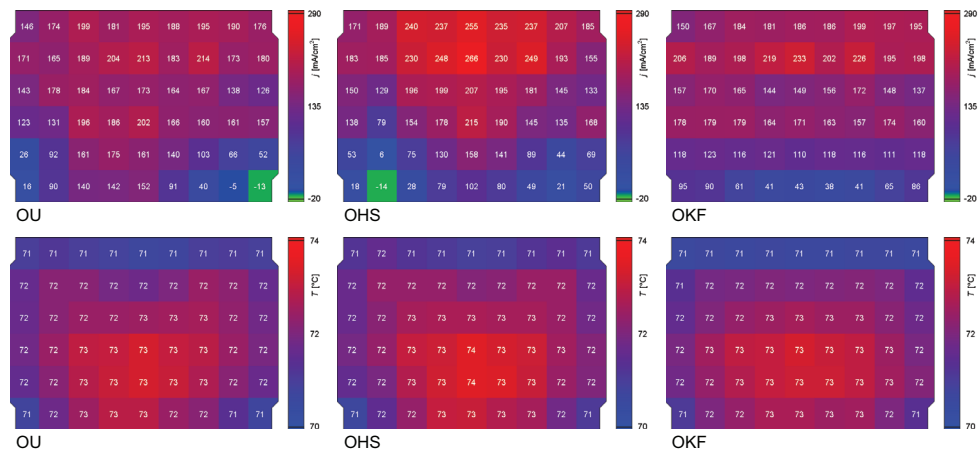


Abbildung 5.63: Stromdichte- und Temperaturverteilung des Strömungsverteilers K315G10 in Abhängigkeit von den Oberflächeneigenschaften bei der Luftzahl 2; Behandlung der Kathodenkanäle: OU: unbehandelt, MEA 40, OHS: behandelt mit Nano Holz & Stein Versiegelung, MEA 41, OKF: behandelt mit KLINGERflon-Spray, MEA 42;  $j = 150 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\lambda_M = 4$ ,  $T = 70^\circ \text{C}$

Abbildung 5.64 veranschaulicht die zeitliche Entwicklung der Stromdichteverteilung im Fall hydrophiler Kanäle. Vertikale Linien im Diagramm markieren die Zeitpunkte 168, 300 und 2857 s nach dem Beginn der Messung, darunter sind die zugehörigen Stromdichteverteilungen dargestellt.

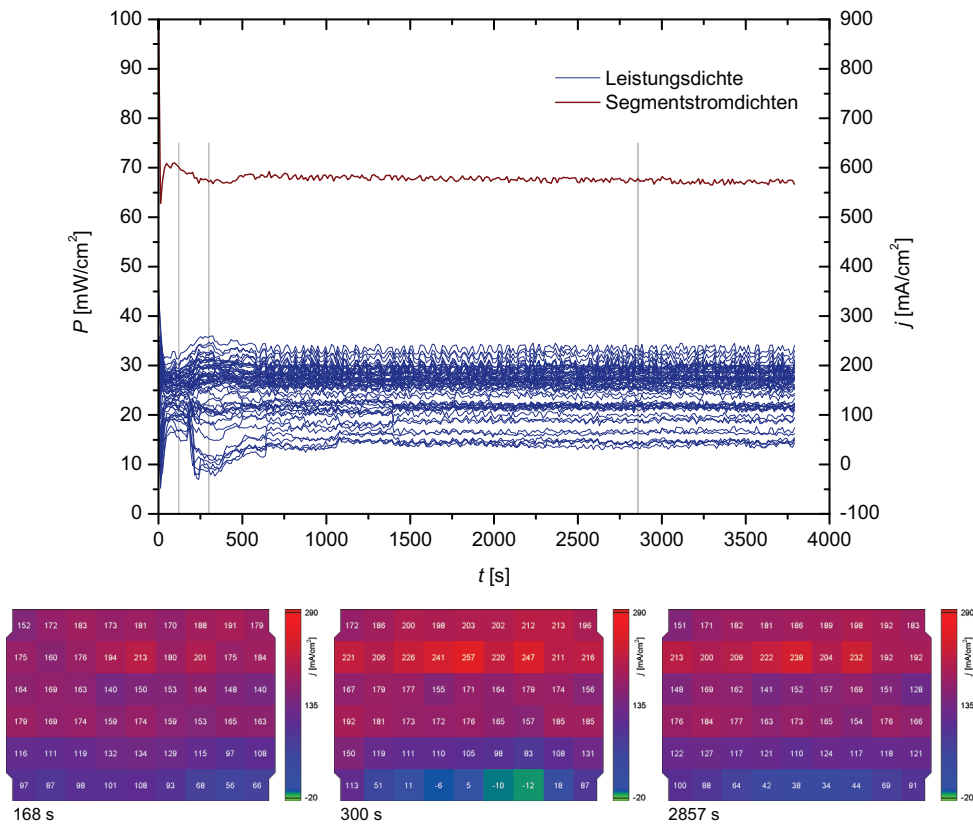


Abbildung 5.64: Einfluss hydrophiler Oberflächeneigenschaften des Strömungsverteilers K315G10 auf die Stromdichteverteilung bei der Luftzahl 2; MEA 42;  $j = 150 \text{ mA}/\text{cm}^2$ ,  $\lambda_M = 4$ ,  $T = 70^\circ\text{C}$

Zum ersten Zeitpunkt ist die Sauerstoffversorgung noch weitgehend ungestört. Nachfolgend setzt ein Flutungseffekt ein, der im unteren Zellbereich zu negativen Segmentstromdichten führt. Zwar steigt die Stromdichte der betroffenen Segmente im weiteren Verlauf wieder an, die Werte bleiben aber unter denen, die zum ersten Zeitpunkt gemessen werden. Die Entwicklung zeigt einerseits, dass Wasser im unteren Bereich der Gitterstruktur verbleibt, andererseits aber auch, dass die Auswirkungen von Wasseransammlungen in der Gitterstruktur lokal begrenzt bleiben. Anders als in einer Kanalstruktur, in der durch Wasser die Versorgung kompletter Kanäle behindert wird, können in einer Gitterstruktur Bereiche oberhalb von Wasseransammlungen weiterhin versorgt werden.

Die Untersuchungen mit der Gitterstruktur K315G15 werden mit MEAs derselben Charge durchgeführt. Hier unterscheiden sich die Durchschnittswerte der Leistungsdichte im Erst- und Wiederholungsexperiment nur geringfügig. Wie aus Abbildung 5.65 hervorgeht, führen hydrophobe Kanaloberflächen besonders bei den kleineren Luftzahlen zu vergleichsweise geringen Leistungsdichten und hohen Druckdifferenzen. Bei unbehandelten und hydrophilen Kanälen sind die Unterschiede in der Leistungsdichte zwar gering, bei den Luftzahlen 8 bis 2 zeigen hydrophile Kanäle aber eine deutlich geringere Druckdifferenz.

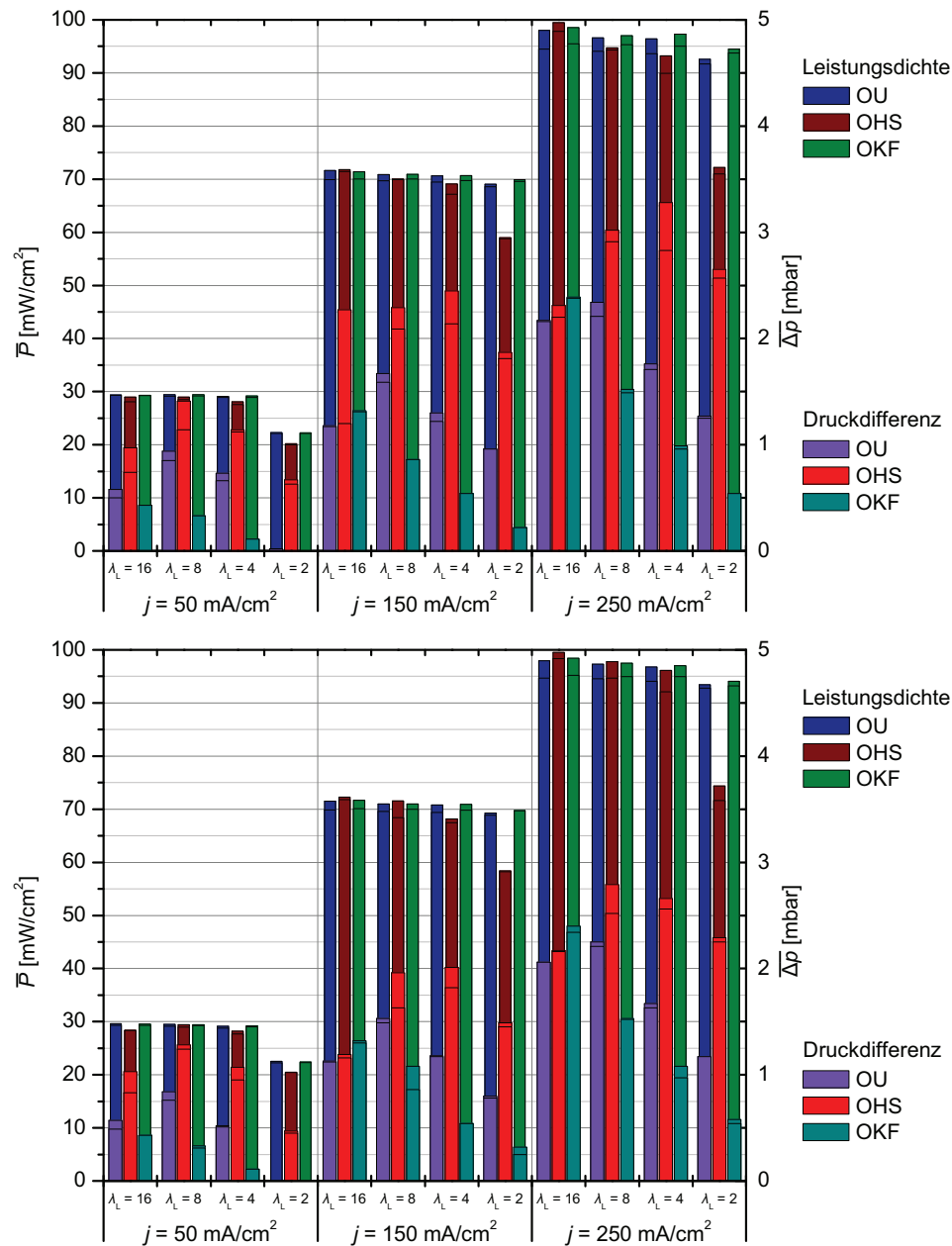


Abbildung 5.65: Einfluss der Oberflächeneigenschaften des Strömungsverteilers K315G15; oben: Erstexperiment, OU: MEA 46, OHS: MEA 47, OKF: MEA 48, unten: Wiederholungsexperiment, OU: MEA 49, OHS: MEA 50, OKF: MEA 51; Behandlung der Kathodenkanäle: OU: unbehandelt, OHS: behandelt mit Nano Holz & Stein Versiegelung, OKF: behandelt mit KLINGERflon-Spray;  $\lambda_M = 4$ ,  $T = 70 \text{ }^\circ\text{C}$

Der zeitliche Verlauf der Leistungsdichte und der Segmentstromdichten bei unbehandelten Kanälen, der Luftzahl 4 und den drei untersuchten Stromdichten ist dem mit der Gitterstruktur K315G10 gemessenen ähnlich (Abbildung 5.66). Die Druckdifferenz steigt im Vergleich langsamer an und bleibt im Durchschnitt geringer.

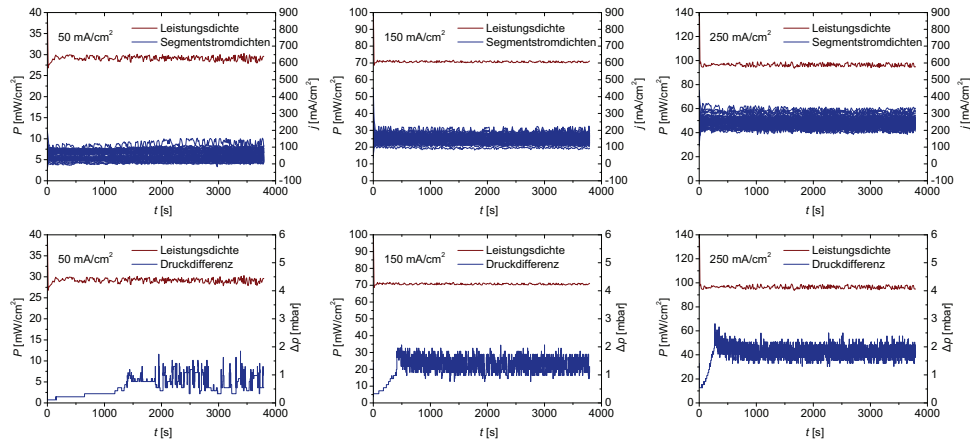


Abbildung 5.66: Betriebsverhalten des Strömungsverteilers K315G15 in Abhängigkeit von der Stromdichte; Kathodenkanäle unbehandelt; MEA 46; links:  $j = 50 \text{ mA/cm}^2$ , Mitte:  $j = 150 \text{ mA/cm}^2$ , rechts:  $j = 250 \text{ mA/cm}^2$ ;  $\lambda_M = 4$ ,  $\lambda_L = 4$ ,  $T = 70^\circ \text{C}$

Auch die zugehörigen Stromdichteverteilungen sind mit denen vergleichbar, die mit der Gitterstruktur K315G10 gemessen werden (Abbildung 5.67). Bei den Temperaturverteilungen sind im oberen Bereich geringere Werte zu beobachten. Hierbei sind die um 1 mm erhöhte Plattendicke und die um 0,5 mm erhöhte Kanaltiefe zu berücksichtigen, die die Temperaturmessung in der zwischen der Gitterstruktur und der kathodenseitigen Endplatte gelegenen Platine beeinflussen.

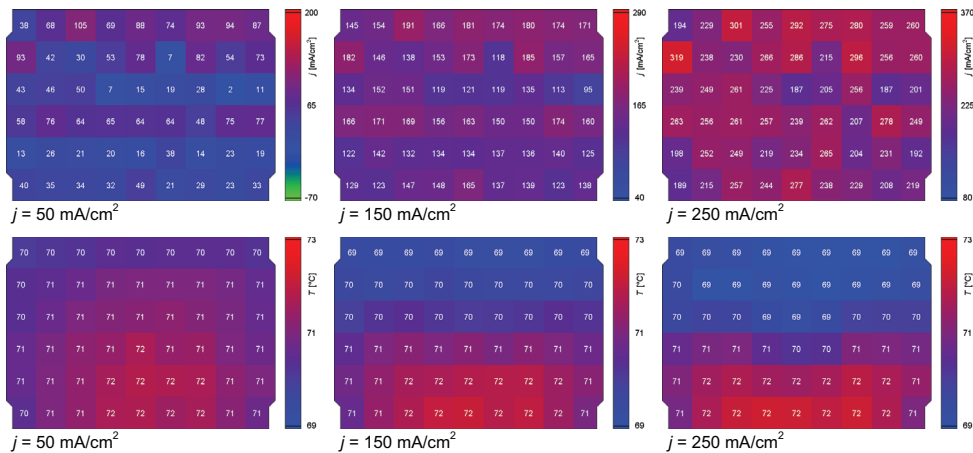


Abbildung 5.67: Stromdichte- und Temperaturverteilung des Strömungsverteilers K315G15 in Abhängigkeit von der Stromdichte; Kathodenkanäle unbehandelt; MEA 46;  $\lambda_M = 4$ ,  $\lambda_L = 4$ ,  $T = 70^\circ \text{C}$

Abbildung 5.68 vergleicht das zugehörige Betriebsverhalten der drei Oberflächen bei der Luftzahl 4 und der Stromdichte  $150 \text{ mA/cm}^2$ . Hier sind die Unregelmäßigkeiten in der Stromdichteverteilung bei hydrophoben Kanälen ausgeprägter als in der Struktur K315G10 und die Unterschiede im Verlauf der Druckdifferenz sind klarer. Hydrophile Kanäle zeigen den geringsten, hydrophobe den höchsten Anstieg der Druckdifferenz nach dem Messbeginn.

## 5 Untersuchungen zum Wasseraustrag

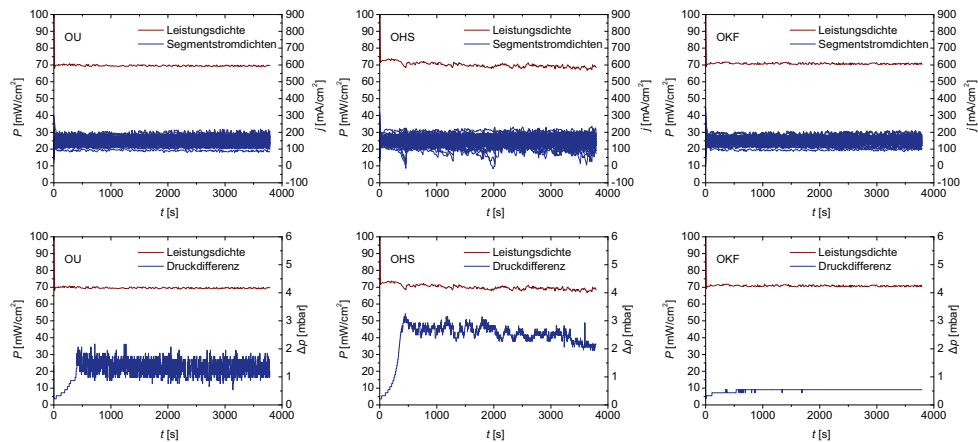


Abbildung 5.68: Betriebsverhalten des Strömungsverteilers K315G15 in Abhängigkeit von den Oberflächeneigenschaften bei der Luftzahl 4; Behandlung der Kathodenkanäle: OU: unbehandelt, MEA 46, OHS: behandelt mit Nano Holz & Stein Versiegelung, MEA 47, OKF: behandelt mit KLINGERflon-Spray, MEA 48;  $j = 150 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\lambda_M = 4$ ,  $T = 70^\circ \text{C}$

Die korrespondierenden Stromdichte- und Temperaturverteilungen enthält Abbildung 5.69. Wieder lässt die Temperaturverteilung bei hydrophilen Kanälen die vergleichsweise gleichmäßigste Durchströmung erkennen.

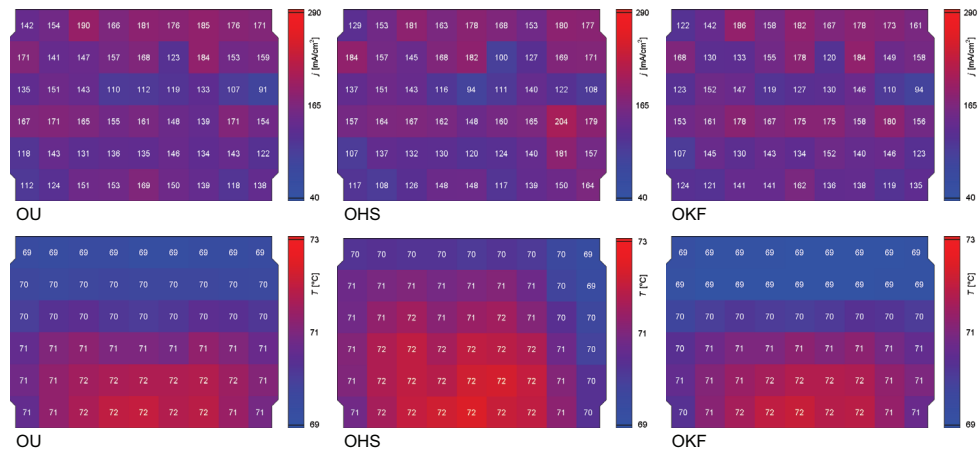


Abbildung 5.69: Stromdichte- und Temperaturverteilung des Strömungsverteilers K315G15 in Abhängigkeit von den Oberflächeneigenschaften bei der Luftzahl 4; Behandlung der Kathodenkanäle: OU: unbehandelt, MEA 46, OHS: behandelt mit Nano Holz & Stein Versiegelung, MEA 47, OKF: behandelt mit KLINGERflon-Spray, MEA 48;  $j = 150 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\lambda_M = 4$ ,  $T = 70^\circ \text{C}$

Bei der Luftzahl 2 zeigt die Gitterstruktur K315G15 im Fall unbehandelter und hydrophiler Kanaloberflächen gegenüber der Geometrie K315G10 Vorteile bezüglich des Betriebsverhaltens (Abbildung 5.70). Bei unbehandelten Kanälen sind die erkennbaren Beeinträchtigungen der Sauerstoffversorgung geringer, bei hydrophilen sind die transportbedingten kaum von messtechnisch bedingten Schwankungen zu unterscheiden. Die geringe Druckdifferenz bei hydrophilen Kanälen, deren Schwankungen bei der gegebenen Messauflösung nicht sichtbar sind, spricht für einen kontinuierlichen Wasseraustrag.

### 5.3 Ortsaufgelöste Stromdichtemessung

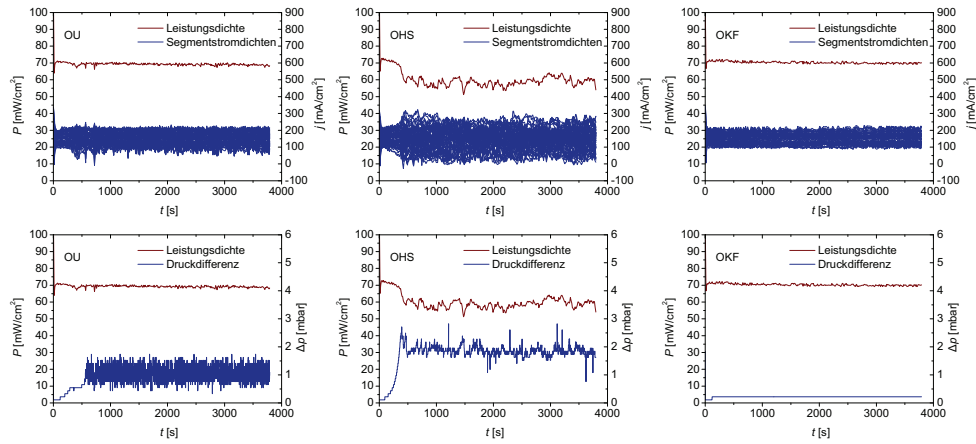


Abbildung 5.70: Betriebsverhalten des Strömungsverteilers K315G15 in Abhängigkeit von den Oberflächeneigenschaften bei der Luftzahl 2; Behandlung der Kathodenkanäle: OU: unbehandelt, MEA 46, OHS: behandelt mit Nano Holz & Stein Versiegelung, MEA 47, OKF: behandelt mit KLINGERflon-Spray, MEA 48;  $j = 150 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\lambda_M = 4$ ,  $T = 70^\circ \text{C}$

Die zugehörigen Stromdichte- und Temperaturverteilungen zeigt Abbildung 5.71. Im Fall unbehauelter Kanaloberflächen ist die Stromdichteverteilung bei der Geometrie K315G15 homogener als bei der Gitterstruktur K315G10. Negative Segmentstromdichten treten seltener auf. Bei hydrophilen Kanälen zeigen sich keine Hinweise auf Wasserransammlungen. Negative Segmentstromdichten werden nicht gemessen und anders als bei der Struktur K315G10 fallen die Segmentstromdichten im unteren Zellbereich in der Struktur K315K15 nach dem Messbeginn nicht ab.

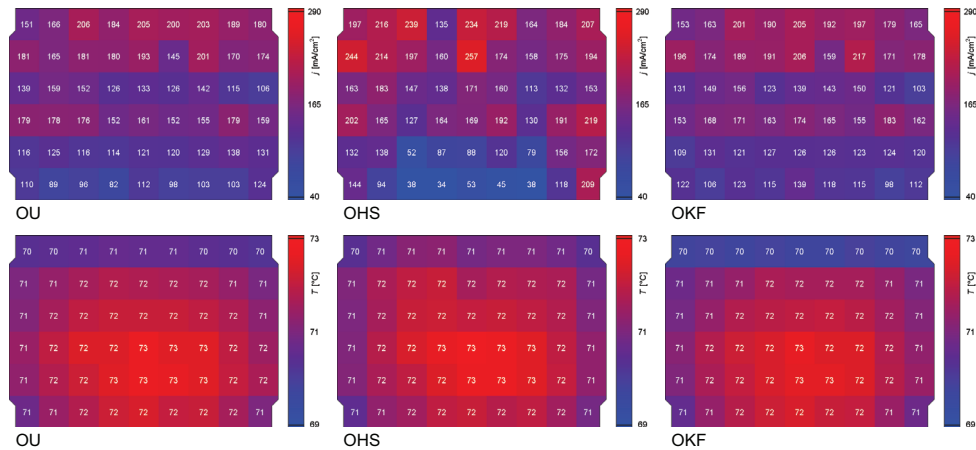


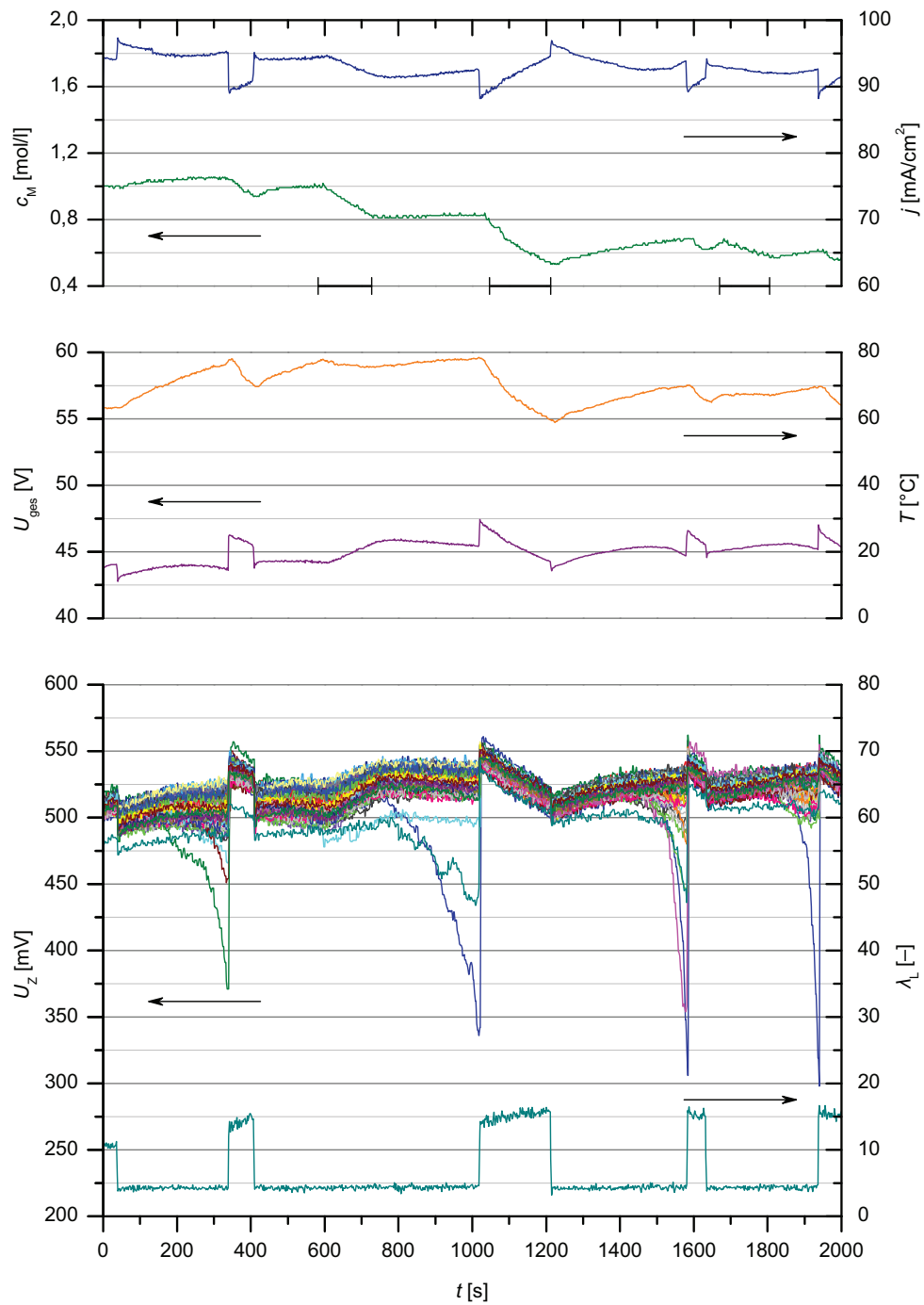
Abbildung 5.71: Stromdichte- und Temperaturverteilung des Strömungsverteilers K315G15 in Abhängigkeit von den Oberflächeneigenschaften bei der Luftzahl 2; Behandlung der Kathodenkanäle: OU: unbehandelt, MEA 46, OHS: behandelt mit Nano Holz & Stein Versiegelung, MEA 47, OKF: behandelt mit KLINGERflon-Spray, MEA 48;  $j = 150 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\lambda_M = 4$ ,  $T = 70^\circ \text{C}$



#### 5.4 Betriebsverhalten eines Stacks

Um zu untersuchen, wie sich die Bildung von Wasseransammlungen in den Kathodenkanälen auf den Betrieb eines Stacks auswirkt, wird ein Experiment mit dem System des Horizontalkommissionierers durchgeführt. Zum Zeitpunkt der Messung umfasst der Stack des Systems 88 Zellen, die mit MEAs der Firma Johnson Matthey ausgerüstet sind. Es handelt sich dabei um DMFC-MEAs der Bezeichnung MEA0341, basierend auf Membranen aus perfluoriertem Sulfonsäurepolymer und Kohlenstoffpapier anstelle von Gewebe oder Vlies. Die Geometrien der Anoden- und Kathoden-Strömungsverteiler entsprechen den Geometrien A315 und K315K15, die im Zelldesign SZ315F verwendet werden.

Aufgrund der elektrischen Verschaltung des Stacks im System ist die Steuerbarkeit der Strombelastung begrenzt. Der Luftmengenstrom zur Versorgung der Kathode sowie die Zudosierung von Methanol in den Anodenkreislauf können dagegen manuell vorgegeben werden. Vor dem Beginn der Messung wird der Stack mit einer erhöhten Methanolkonzentration erwärmt und die Kathodenkanäle werden mit einem erhöhten Luftmengenstrom getrocknet. Die Ergebnisse der Messung sind in Abbildung 5.72 dargestellt. Die elektrische Leistung des Stacks ist während der Messung mit Werten zwischen 1,30 und 1,34 kW nahezu konstant. Die durchschnittliche Stromdichte  $j$  innerhalb der Zellen ergibt sich aus dem Zusammenhang zwischen der Leistung und der Gesamtspannung  $U_{\text{ges}}$ , sie liegt meist zwischen 90 und 95 mA/cm<sup>2</sup>. Nach dem Messbeginn wird die Luftzahl, die an die durchschnittliche Stromdichte gebunden ist, etwa auf den Wert 4 gesenkt. Damit ist sie geringer als die während des Stackbetriebs üblichen Luftzahlen. Mit dem sprunghaften Rückgang des Luftmengenstroms nimmt die Spannung der einzelnen Zellen leicht ab und es ist mit einer verstärkten Bildung von flüssigem Wasser in den Kathodenkanälen zu rechnen. Nach kurzer Zeit beginnen die Spannungen einiger Einzelzellen mit zunehmenden Geschwindigkeiten zu fallen, ohne die Gesamtspannung signifikant zu beeinflussen. Mit der Erhöhung des Luftmengenstroms steigen die Zellspannungen wieder an. Nachfolgend wird die Reduktion der Luftzahl dreimal wiederholt und die Abfälle der Einzelzellspannungen werden reproduziert. Die Zellen 1 und 88, die sich jeweils am Rand des Stacks befinden, sind mit drei beziehungsweise zwei Spannungsrückgängen auffällig häufig betroffen. Die Spannungseinbrüche der Zelle 1 sind dabei besonders stark ausgeprägt. Die Methanolkonzentration schwankt zunächst um 1 mol/l, später wird die Zudosierung reduziert und die Konzentration geht auf etwa 0,6 mol/l zurück. Da zum Zeitpunkt der Messung kein kathodenseitiges Wasser in den Anodenkreislauf geleitet wird, muss dem Anodenkreislauf neben Methanol auch Wasser zugeführt werden. Dies geschieht diskontinuierlich innerhalb der drei Zeitintervalle, die unterhalb der Kurve der Methanolkonzentration markiert sind. Die Zugabe von Wasser in den Anodenkreislauf und die Erhöhung der Luftzahl wirken sich mit einer zeitlichen Verzögerung senkend auf die Methanolkonzentration an der Position des Konzentrationssensors aus. Die angegebene Temperatur entspricht der Temperatur des Anodenkreislaufs und damit in etwa der Temperatur des Stacks. Ähnlich wie die Methanolkonzentration geht die Temperatur bei erhöhter Luftzahl zurück. Auch die Zugabe von Wasser in den Anodenkreislauf hat einen dämpfenden Effekt auf die Temperatur. Insgesamt wird zudem der Einfluss der Methanolkonzentration auf die Temperatur deutlich. Mit sinkender Methanolkonzentration geht das Temperaturniveau zurück.

Abbildung 5.72: Betriebsverhalten des Horizontalkommissionierer-Stacks bei Reduktion der Luftzahl<sup>a</sup><sup>a</sup> Gemessen von Dr. Jörg Wilhelm, IEF-3

### 5.5 Zusammenfassung

Mit Hilfe der Neutronenradiographie ist es möglich, die Flüssigkeitsverteilung in Messzellen während des Betriebs sichtbar zu machen. Bei einer Belichtungszeit von 10 s liegt die optische Auflösung dem Versuchsaufbau entsprechend etwa zwischen 60 und 250  $\mu\text{m}$ . Untersucht werden charakteristische Verteilungen und dynamische Veränderungen von Wasser in den Kathodenkanälen unter den verschiedenen Einflüssen der Betriebsparameter, der Strömungsverteilergeometrie, von Polytetrafluorethen im Elektrodengewebe und der Oberflächeneigenschaften der Kathodenkanäle. Die simultane orts aufgelöste Stromdichtemessung erlaubt eine Korrelation zwischen der Wasserverteilung und der lokalen Versorgung.

Je geringer die Luftzahl ist, desto mehr flüssiges Wasser wird gewöhnlich in den Kathodenkanälen beobachtet, beziehungsweise desto kürzer ist der Abstand zwischen dem Lufteinlass und dem Ort der Bildung erster Wassertropfen. Die Ausprägung der Wasseransammlungen unterscheidet sich je nach Geometrie und Strömungsverhältnissen. In den zwangsdurchströmten Kanälen des Strömungsverteilers K18DM bilden sich nur kleine Tropfen, die mit der Luftströmung ausgetragen werden und keine Beeinträchtigung der Sauerstoffversorgung erkennen lassen. In der Geometrie K18G können sich dagegen größere Wasseransammlungen bilden. Besonders beim ersten Kontakt von Wasser mit zunächst trockenen Kathodenkanälen können zeitlich begrenzt Flutungseffekte auftreten, die zu erheblichen Versorgungshemmnissen im unteren Zellbereich führen. Im Anschluss daran entstehen über der gesamten Elektrodenbreite wiederkehrend kleinere Wasseransammlungen, die in unregelmäßigen Abständen abfließen. Im Strömungsverteiler K18K1515 werden einige Kanäle meist über längere Zeit blockiert, während andere verstärkt durchströmt werden und frei von flüssigem Wasser bleiben. In dieser Geometrie zeigt sich auch die hinderliche Wirkung von Wasser im Auslassbereich des Strömungsverteilers, das die Sauerstoffversorgung selbst in freien Kanälen einschränkt.

Polytetrafluorethen im Anodengewebe lässt weder auf die Wasserverteilung noch auf die Stromdichteverteilung eine Wirkung erkennen. Kathodenseitig zeigt Gewebe mit PTFE-Anteil einen klaren Vorteil gegenüber Gewebe ohne PTFE-Anteil. Im direkten Vergleich innerhalb einer Messzelle werden geringere Stromdichten im Bereich des Gewebes ohne PTFE-Anteil gemessen, selbst dann, wenn aufgrund einer hohen Luftzahl kein flüssiges Wasser in den Kathodenkanälen erscheint. Bei geringeren Luftzahlen bilden sich bevorzugt im Bereich des Gewebes ohne PTFE-Anteil hinderliche Wasseransammlungen, die die Unterschiede in den Stromdichten verstärken.

Die Menge des Wassers in den Kathodenkanälen ist abhängig von ihren Oberflächeneigenschaften. Im Strömungsverteiler K18G erschweren hydrophobe Kanaloberflächen den Wasseraustrag. Bei der Luftzahl 4 bilden sich massive Wasseransammlungen, die die Zellleistung mindern und bei einer Stromdichte von 50  $\text{mA}/\text{cm}^2$  negative Segmentstromdichten hervorrufen. Höhere Luftzahlen wirken den Beeinträchtigungen entgegen. Hydrophile Kanäle reduzieren die Wassermenge deutlich und begünstigen eine homogenere Stromdichteverteilung. Die Zellleistung ist weniger abhängig von der Luftzahl. Über die verschiedenen Wassermengen in den Kathodenkanälen wirken sich die unterschiedlichen Oberflächeneigenschaften auch auf die kathodenseitige Druckdifferenz aus, diese ist bei hydrophoben Kanälen höher als bei hydrophilen. Anders als Strömungsverteiler aus dem Graphitmaterial

BBP 4 zeigen die Kanäle der Strömungsverteiler K315K15 aus Sigraflex bereits im unbehandelten Zustand hydrophile Eigenschaften, so dass sich in unbehandelten und in hydrophilierten Kanälen ähnlich kleine Tropfen bilden. Hinderliche Wasseransammlungen werden im Auslassbereich und bei unbehandelten Kanälen in Höhe eines Klebestreifens beobachtet. Zusätzlich nehmen die Stege Wasser auf. In hydrophoben Kanälen wachsen die Tropfen an, bis sie komplette Kanalquerschnitte blockieren. Hier dringt kein Wasser in die Stege ein. Im Strömungsverteiler K315G10 wirken hydrophobe und hydrophile Oberflächen ähnlich wie im Strömungsverteiler K18G. Zusätzlich zu dem Einfluss der Wasserverteilung auf die Stromdichteverteilung kann hier ein Zusammenhang mit der Temperaturverteilung nachgewiesen werden. Unter seitlicher Blickrichtung im Strömungsverteiler K11K wird die Bildung von Wassertropfen aus der GDL heraus sichtbar. Auch hier wirken sich hydrophile Kanaloberflächen fördernd auf den Wasseraustrag aus. Im Vergleich zu unbehandelten und hydrophoben Oberflächen nimmt die Betriebsstabilität zu und die kathodenseitige Druckdifferenz sinkt. Bei einer Messung mit dem Strömungsverteiler K11G gelingt es, die Wasserverteilung mit den dynamischen Schwankungen der Druckdifferenz in Verbindung zu bringen. Wie im Strömungsverteiler K18G tritt die maximale Wassermenge nach dem ersten Kontakt der zunächst trockenen Kathodenkanäle mit Wasser auf. Im Anschluss bleibt die unbehandelte Oberfläche teilweise benetzt.

Mit ihrer im Vergleich zur Neutronenradiographie höheren zeitlichen und örtlichen Auflösung bietet die Synchrotronradiographie die Möglichkeit, die Tropfenentwicklung detaillierter zu untersuchen. Der verwendete Versuchsaufbau erlaubt die Aufnahme von Radiogrammen in einem zeitlichen Abstand von 5 s bei einer optischen Auflösung von etwa 5  $\mu\text{m}$ . Unter frontaler Blickrichtung wird neben den Anoden- und Kathodenkanälen die Schollenstruktur der Katalysatorschichten sichtbar. Der zeitliche Verlauf der Wasserverteilung in drei ausgewählten Ausschnitten verschiedener Kathodenkanäle bestätigt die schon bei den neutronenradiographischen Messungen gesehenen uneinheitlichen Bedingungen in den Kanälen. Freie Kanalausschnitte werden dabei ebenso beobachtet wie die unregelmäßige und die periodische Bildung von Wassertropfen sowie zeitweise blockierte Kanäle. Unter seitlicher Blickrichtung lässt sich das Wachstum von Tropfen aus der GDL heraus verfolgen. Die Tropfen bilden sich mit verschiedenen Geschwindigkeiten bevorzugt zwischen benachbarten Faserbündeln des Kathodengewebes, schließen sich zusammen, erreichen teilweise die Kanalrückwand und werden ausgetragen. Die Oberfläche der Kanalrückwand wird dabei, zumindest partiell, benetzt. Die variierenden Wassermengen verengen den Kanalquerschnitt und üben auf diese Weise einen signifikanten Einfluss auf die kathodenseitige Druckdifferenz aus.

Die systematische Messung der Stromdichteverteilung und der kathodenseitigen Druckdifferenz unter konstanten Laborbedingungen ermöglicht eine belastbare Charakterisierung des Betriebsverhaltens in Abhängigkeit verschiedener Parameter. Wie der Vergleich diverser Strömungsverteilergeometrien verdeutlicht, geht ein stabiler Zellbetrieb bei Kanalstrukturen häufig mit einer hohen Druckdifferenz einher. Mit einer Gitterstruktur kann ein vergleichsweise stabiler Betrieb dagegen auch bei einer wesentlich geringeren Druckdifferenz erreicht werden. Bei geraden parallelen Kanälen entscheidet die Kanaltiefe über die Strömungsgeschwindigkeit und damit das Vermögen, Wassertropfen auszutragen. Vor allem bei geringen Luftzahlen zeigen flachere Kanäle einen stabileren Betrieb als tiefere. Messungen zum Einfluss von PTFE im Elektrodengewebe bestätigen die neutronenradiographischen Experimente, nach denen ein PTFE-Anteil im Kathodengewebe vorteilhaft ist. Ein Einfluss

von PTFE im Anodengewebe kann nicht nachgewiesen werden. Im Vergleich zu anoden- und kathodenseitigen Diffusionsschichten aus Kohlenstoffgewebe mit mikroporöser Schicht zeigen Diffusionsschichten aus Kohlenstoffvlies, bei denen kathodenseitig auf eine mikroporöse Schicht verzichtet wird, deutliche Nachteile. Die neutronenradiographischen Ergebnisse bezüglich des Einflusses verschiedener Kanaloberflächen werden bestätigt. In allen untersuchten Strömungsverteilern wirken sich hydrophobe Kanaloberflächen hinderlich auf die Betriebsstabilität aus. Hydrophile Oberflächen fördern dagegen in allen Strömungsverteilern aus dem Graphitmaterial BBP 4 einen gleichmäßigen Wasseraustrag und stabilen Betrieb. Die Druckdifferenz wird gegenüber hydrophoben und unbehandelten Kanaloberflächen besonders bei kleinen Luftzahlen zum Teil erheblich gesenkt. Bei dem Strömungsverteiler K315K15 aus Sigraflex ist ein positiver Einfluss hydrophiler Kanäle nicht zu ermitteln. Die neutronenradiographischen Erkenntnisse begründen die Annahme, dass Wasser im Auslassbereich sowohl bei unbehandelten als auch bei hydrophilen Oberflächen einige Kathodenkanäle blockiert.

Ähnlich wie in Einzelzellen die Sauerstoffversorgung in einzelnen Kanälen durch Wasser eingeschränkt wird, führt eine unzureichende Luftdurchströmung und damit verbunden ein ungenügender Wasseraustrag zu einer Unterversorgung einzelner Zellen in einem Stack. Wird die Luftzahl unter einen kritischen Wert gesenkt, fällt die Spannung einiger Zellen rapide ab. Eine Erhöhung der Luftzahl stoppt den Spannungsabfall und nivelliert die Zellspannungen.

## 6 Diskussion

Neben der Messgenauigkeit der orts aufgelösten Stromdichtemessung werden in diesem Kapitel die Ergebnisse der experimentellen Untersuchungen zum Wasseraustrag methodenübergreifend diskutiert. Darüber hinaus wird die Bedeutung der Erkenntnisse hinsichtlich der Anwendung im System beleuchtet.

### 6.1 Messgenauigkeit der orts aufgelösten Stromdichtemessung

Neben den Inhomogenitäten der Stromdichteverteilungen, die klar auf einen ungleichförmigen Zellbetrieb, beispielsweise durch geflutete Kathodenkanäle, zurückzuführen sind, zeigen sich bei den Messungen mit dem EISmeter auch Ungleichmäßigkeiten, die nicht eindeutig zugeordnet werden können. Als Beispiel dient eine Messung mit dem Zelldesign QZ18F bei der Stromdichte  $150 \text{ mA/cm}^2$  und der Luftzahl 8. Die Segmentstromdichten sind während der Messung zeitlich nahezu konstant und deuten nicht auf systematische Beeinträchtigungen durch Wasser in den Kathodenkanälen hin. Die gemessenen Werte sind in Abbildung 6.1 enthalten, sie liegen mit 59 bis  $230 \text{ mA/cm}^2$  in einem weiten Bereich um den Durchschnittswert. Eine denkbare Ursache für die Stromdichteverteilung, die nicht mit zu erwartenden Konzentrationsgradienten der Edukte zu korrelieren scheint, liegt in einer fehlerbehafteten Äquipotentialfläche der Platine. Eine Untersuchung der Potentialdifferenz zwischen den einzelnen Platinensegmenten zeigt aber nur geringe zeitlich konstante Abweichungen von der Äquipotentialfläche, die in Abbildung 6.1 als Differenzen der Segmentspannungen und der durchschnittlichen Segmentspannung  $\Delta U$  dargestellt sind. Eine Simulation nach Unterkapitel 3.3.2, basierend auf der Annahme eines gleichförmigen Zellbetriebs, prognostiziert entsprechend nur eine unwesentliche Wirkung auf die Stromdichteverteilung, die keine erkennbare Gemeinsamkeit mit der gemessenen Stromdichteverteilung aufweist.

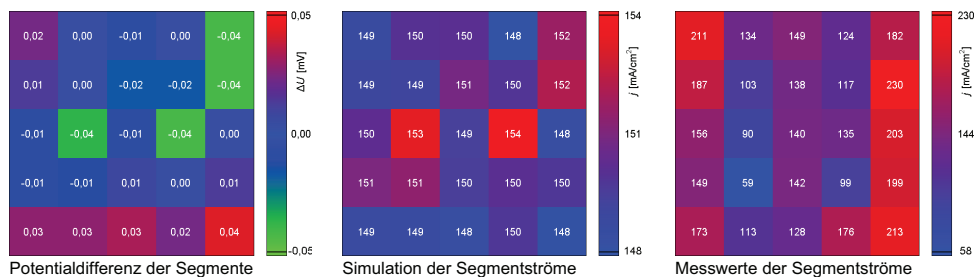


Abbildung 6.1: Einfluss der fehlerbehafteten Äquipotentialfläche des EISmeters auf die Stromdichteverteilung; Anoden-Strömungsverteiler: A18K, Kathoden-Strömungsverteiler: K18G, Kathodenkanäle unbehandelt;  $\Delta U$ : Differenz der Segmentspannung und der durchschnittlichen Segmentspannung; MEA 52;  $j = 150 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\lambda_M = 4$ ,  $\lambda_L = 8$ ,  $T = 70^\circ \text{C}$

Weitere mögliche Ursachen der inhomogenen Messwerte können in lokal unterschiedlichen Anpressdrücken zwischen den Zellkomponenten, insbesondere zwischen dem Anoden-Strömungsverteiler und den Platinensegmenten, verbunden mit verschiedenen Übergangswiderständen, und der Platine selbst gesehen werden. Da der Spannungsabgriff zur Bildung der Äquipotentialfläche jeweils am Ende der Durchkontaktierung der Segmente auf der Platinenrückseite erfolgt, können unterschiedliche Ströme in den Durchkontaktierungen und

verschiedene Widerstände der Durchkontaktierungen zu fehlerhaften Spannungsmesswerten führen. Dabei ist mit Potentialdifferenzen zwischen den Segmentoberflächen zu rechnen, die größer sind als die an der Platinenrückseite gemessenen und in Abbildung 6.1 dargestellten Potentialdifferenzen. Um die Messgenauigkeit zu quantifizieren, sind weitere gezielte Untersuchungen notwendig.

Im Zuge der Entwicklung des Messgeräts ergeben sich bei den Messungen mit dem EIScell unterschiedliche Ausprägungen der Äquipotentialfläche. Bei den in Unterkapitel 5.1 beschriebenen Messungen mit dem Zelldesign QZ18F schwanken die Segmentspannungen mit etwa  $\pm 0,1$  mV um den Durchschnittswert, ohne die Stromdichteverteilung maßgeblich zu beeinflussen (Zustand 1). Bei den im gleichen Unterkapitel beschriebenen Messungen mit den Zelldesigns SZ315F und IZ11S sind die Abweichungen von der Äquipotentialfläche hingegen zeitlich kaum variabel, mit etwa  $\pm 2$  mV aber deutlich größer (Zustand 2). Abbildung 6.2 zeigt die Abweichungen der Segmentspannungen vom Durchschnittswert und die Stromdichteverteilung der Messung bei  $150 \text{ mA/cm}^2$  mit dem Zelldesign SZ315F aus Abbildung 5.21. Hier wird ein eindeutiger Zusammenhang zwischen den Abweichungen von der Äquipotentialfläche und der Stromdichteverteilung sichtbar, dessen Wirkung der betriebsbedingten Stromdichteverteilung überlagert ist.

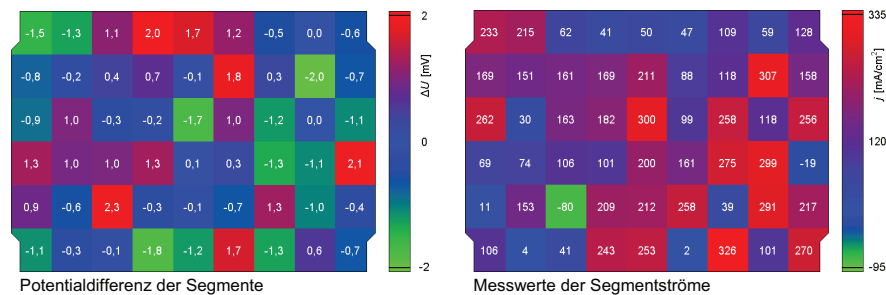


Abbildung 6.2: Einfluss der fehlerbehafteten Äquipotentialfläche des EIScells im Zustand 2 auf die Stromdichteverteilung; Anoden-Strömungsverteiler: A315, Kathoden-Strömungsverteiler: K315G10, Kathodenkanäle linksseitig behandelt mit Nano Holz & Stein Versiegelung, rechtsseitig unbehandelt,  $\Delta U$ : Differenz der Segmentspannung und der durchschnittlichen Segmentspannung; MEA 9;  $j = 150 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\lambda_M = 4$ ,  $\lambda_L = 4$ ,  $T = 70^\circ \text{C}$

Beim Zelldesign IZ11S ist der verfälschende Einfluss der gestörten Äquipotentialfläche aufgrund der kleineren Segmente größer als beim Design SZ315S, die gemessenen Stromdichteverteilungen werden deshalb nicht verwendet. Auch auf die mit den Zelldesigns QZ18SRF und EZ12SRS gemessenen Verteilungen wird verzichtet. Bei den in Unterkapitel 5.3 ausgeführten Messungen mit dem Zelldesign SZ315F schwanken die Segmentspannungen mit etwa  $\pm 0,4$  mV um den Durchschnittswert (Zustand 3). Abbildung 6.3 zeigt die Abweichungen von der Äquipotentialfläche und die Stromdichteverteilung zu zwei verschiedenen Zeitpunkten. Die Potentialdifferenz zwischen den einzelnen Segmenten hat hier nur einen untergeordneten Einfluss auf die Stromdichteverteilung. Meist sind die durchschnittlichen Stromdichten der zweiten und vierten Segmentzeile höher als die der dazwischenliegenden dritten, die Gründe dafür sind nicht bekannt.

Die Messgenauigkeit muss bei der Interpretation aller Stromdichteverteilungen berücksichtigt werden. Im Mittelpunkt stehen dabei nicht die absoluten Messwerte der Segmentstrom-

ichten, sondern in erster Linie die zeitlichen Veränderungen der Stromdichten zusammenhängender Segmentbereiche.

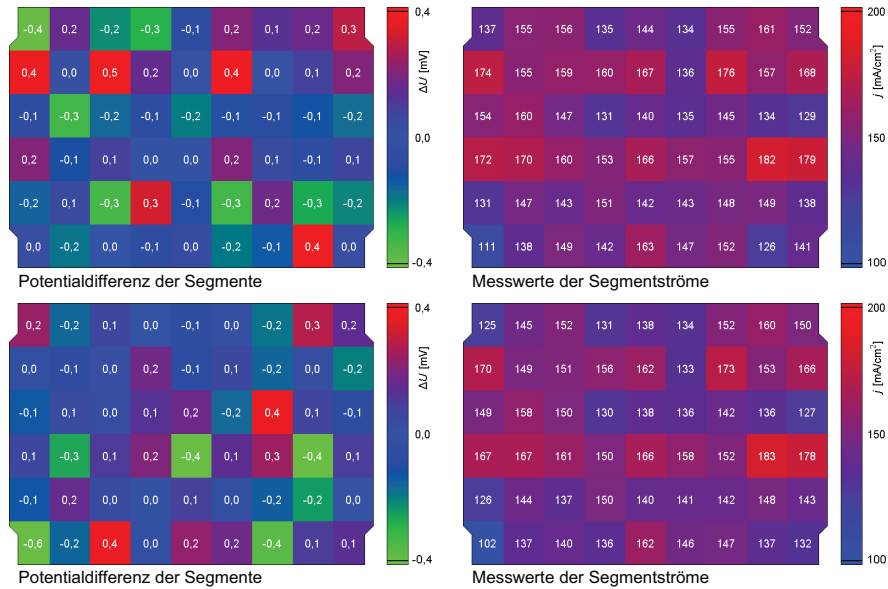


Abbildung 6.3: Einfluss der fehlerbehafteten Äquipotentialfläche des EIScells im Zustand 3 auf die Stromdichteverteilung; Anoden-Strömungsverteiler: A315, Kathoden-Strömungsverteiler: K315G10, Kathodenkanäle unbehandelt,  $\Delta U$ : Differenz der Segmentspannung und der durchschnittlichen Segmentspannung; oben: Zeitpunkt 1, unten: Zeitpunkt 2; MEA 40;  $j = 150 \text{ mA/cm}^2$ ,  $\lambda_M = 4$ ,  $\lambda_L = 4$ ,  $T = 70 \text{ °C}$

## 6.2 Einflussgrößen des Wasseraustrags

Alle in Kapitel 1 aufgeführten Messungen belegen die essenzielle Bedeutung des Wasseraustrags aus den Kathodenkanälen in Bezug auf die Betriebsstabilität von Direkt-Methanol-Brennstoffzellen. Entscheidend für die Sauerstoffversorgung der Kathode ist das Zusammenspiel zahlreicher Einflussfaktoren, darunter die Strömungsgeschwindigkeit der Luft, die Geometrie, die Tiefe und die Oberflächeneigenschaften der Kathodenkanäle, die Zellgröße sowie die Materialeigenschaften der Diffusionsschichten. Auch wenn die exakten Messwerte nur für die jeweils verwendete Konstellation gelten, bilden sie in ihrer Gesamtheit eine umfassende Basis, die grundlegende Wirkungsbeziehungen offenlegt.

Die aus der Literatur bekannte fördernde Wirkung des Luftmengenstroms auf den Wasseraustrag wird bestätigt. Steigt er, und mit ihm die Strömungsgeschwindigkeit der Luft, kann mehr Wasser gasförmig ausgetragen werden und die vorwärtstreibende Kraft auf Wassertropfen nimmt zu. Mit Hilfe eines erhöhten Luftmengenstroms ist es möglich, ungünstigen Eigenschaften anderer Einflussgrößen entgegenzuwirken oder diese sogar zu kompensieren. Dies wird bei allen Messungen mit Variation der Luftzahl deutlich. Ein Beispiel sind die durchschnittlichen Leistungsdichten verschiedener Strömungsverteilergeometrien, die sich bei der Luftzahl 4 stärker unterschieden als bei der Luftzahl 16 (siehe Abbildung 5.36 in Unterkapitel 5.3.1).



Die Geometrie und die Kanaltiefe haben sowohl einen indirekten als auch einen direkten Einfluss auf den Tropfenaustrag. Der indirekte Einfluss resultiert aus der Strömungsgeschwindigkeit der Luft, die sich bei gegebener Luftzahl aus der Summe aller parallelen Kanalquerschnitte ergibt. Mit der Strömungsgeschwindigkeit wächst das Vermögen Wassertropfen auszutragen, wie beispielsweise die Messungen mit Variation der Kanaltiefe im Zell-design QZ18F zeigen (siehe Abbildung 5.38 in Unterkapitel 5.3.2). Der direkte Einfluss basiert auf der Interaktion zwischen den Wassertropfen und den Kanalkonturen. Wie der Vergleich der beiden Strömungsverteilergeometrien K18K1004 und K18K1504 zeigt, weicht das Betriebsverhalten trotz identischer durchschnittlicher Strömungsgeschwindigkeit voneinander ab (siehe Abbildung 5.36 in Unterkapitel 5.3.1). Es ist davon auszugehen, dass die schmaleren Kanäle der Geometrie K18K1004 Blockaden durch Wassertropfen begünstigen. Ein wichtiger Unterschied besteht auch zwischen Kanälen, die mit einer konstanten Luftmenge zwangsdurchströmt werden und parallelen Strukturen, in denen der Strömungswiderstand die lokale Durchströmung bestimmt. Während beispielsweise in der Geometrie K18DS ein blockierter Kanal die Sauerstoffversorgung der halben Elektrodenfläche hemmt, können in der Geometrie K18ES Wasseransammlungen allenfalls lokal hinderlich wirken. Weiter kann zwischen Strukturen mit geraden parallelen Kanälen und Gitterstrukturen unterschieden werden. Bei gleicher Profiltiefe sind Gitterstrukturen im Vergleich überlegen. Um ein ähnlich stabiles Betriebsverhalten zu erreichen, wie bei den Strömungsverteilern K18K1504 und K18G, muss die Profiltiefe in der Kanalstruktur deutlich geringer gewählt werden als in der Gitterstruktur. Die neutronenradiographischen Untersuchungen zeigen, dass Wasseransammlungen sowohl in Kanal- als auch in Gitterstrukturen vorkommen, allerdings mit unterschiedlichen Auswirkungen. Die Sauerstoffversorgung in einem Kanal, den Wasser an einer beliebigen Stelle blockiert, ist immer entlang der gesamten Kanallänge gehemmt. In einer Gitterstruktur dagegen können Wasseransammlungen seitlich umströmt werden und die Beeinträchtigung der Sauerstoffversorgung bleibt häufig lokal begrenzt. Auch in der Literatur wird die Reduktion der Kanaltiefe mit einer Verbesserung des Betriebsverhaltens verbunden [35]. Ebenso wird über die Vorzüge eines einzelnen zwangsdurchströmten Kanals berichtet [17, 36]. Der Vergleich von Strömungsverteilern mit geraden parallelen Kanälen und Gitterstrukturen wird dagegen kontrovers diskutiert. Die in [37] beschriebenen Messungen mit konstanten Luftzahlen ergeben Vorteile von Gitterstrukturen gegenüber parallelen Kanälen. In [17] werden hingegen gravierendere Flutungen in Gitterstrukturen genannt, wobei hier nicht mit konstanten Luftzahlen, sondern mit einem Lüfter zur Versorgung der Kathode gearbeitet wird, dessen Luftmengenstrom mit dem Strömungswiderstand variiert. Denkbar ist, dass ein kurzzeitiger Flutungseffekt, wie in Unterkapitel 5.1.1 beschrieben, den Luftmengenstrom reduziert und den berichteten Spannungsabfall herbeiführt.

Genügt die Strömungsgeschwindigkeit der Luft nicht, um die Wassertropfen effektiv aus den Kathodenkanälen auszutragen, sind die Eigenschaften der Kanaloberflächen von entscheidender Bedeutung. Die Messungen mit Variation der Oberflächeneigenschaften zeigen, dass die Betriebsstabilität mit der Hydrophilie der Kanaloberflächen zunimmt. Wie die Neutronenradiogramme verdeutlichen, bilden sich sowohl in Kanalstrukturen als auch in Gitterstrukturen mit hydrophoben Kanaloberflächen hinderliche Wasseransammlungen. In hydrophilen Strukturen bleiben diese dagegen kleiner, wie in Abbildung 5.12 zu sehen, oder das Wasser wird als dünner Film ausgetragen, wie in Abbildung 5.24 dargestellt. Beide Abbildungen finden sich in Unterkapitel 5.1.3. Die in Unterkapitel 4.2.2 beschriebenen Kontakt-

winkelmessungen ergeben auf den hydrophilen Oberflächen Werte weit unterhalb von  $45^\circ$  und legen nahe, dass auch die Kontaktwinkel in den hydrophilen Kanälen kleiner als  $45^\circ$  sind. Damit ist sehr wahrscheinlich die Concus-Finn-Bedingung erfüllt, die den verbesserten Wasseraustrag erklärt. Ungeklärt bleibt das Betriebsverhalten hydrophober Oberflächen mit noch höheren als den verwendeten Kontaktwinkeln und bei anderen Strömungsverteilergeometrien. Denkbar ist, dass bei bestimmten Konstellationen von Strömungsgeschwindigkeit und Geometrie beispielsweise Kanaloberflächen mit Lotuseffekt von Vorteil sind. Ausführungen in der Literatur, nach denen hydrophobe Kathodenkanäle den Wasseraustrag erleichtern, müssen deshalb keinen Widerspruch zu den Ergebnissen bedeuten. Im Gegensatz zu hydrophilen Kanälen üben hydrophobe Kanaloberflächen allerdings keine anziehende Wirkung auf Tropfen aus, die sich auf der hydrophoben GDL entwickeln.

Vor dem Hintergrund des Einflusses unterschiedlicher Oberflächeneigenschaften ist auch der Einfluss verschiedener Strömungsverteilergeometrien neu zu bewerten. Zeigt bei unbehandelten Oberflächen ein zwangsdurchströmter Einzelkanal einen stabileren Betrieb als eine Gitterstruktur, führen hydrophile Kanaloberflächen auch in der Gitterstruktur zu einem stabilen Betriebsverhalten. Vorbehalte aufgrund von Flutungseffekten sind in diesem Fall nicht mehr relevant.

Die Messungen im Labor- und im Anwendungsmaßstab machen den Einfluss der Zellgröße auf das Betriebsverhalten deutlich. Bei den Strömungsverteilern K18K1515 und K315K15, die sich in der Geometrie entsprechen, führen die verschiedenen Abmessungen der Elektrodenflächen bei gleicher Luftzahl zu einer geringeren Strömungsgeschwindigkeit im kleineren Strömungsverteiler. Der verminderte Wasseraustrag macht einen Betrieb in der kleineren Messzelle bei üblichen Luftzahlen unmöglich. Auf ähnliche Weise wird ein stabilerer Betrieb im Strömungsverteiler K315G10 gegenüber dem Strömungsverteiler K18G beobachtet. Bei der größeren Messzelle treten selbst in der tieferen Struktur K315G15, auch bei kleinen Luftzahlen, keine wesentlichen Beeinträchtigungen der Sauerstoffversorgung auf. Die Wirkung unterschiedlicher Zellgrößen und damit unterschiedlicher Strömungsverhältnisse ist bei der Übertragung von Ergebnissen aus Laborexperimenten in den Anwendungsmaßstab notwendigerweise zu berücksichtigen.

Dem Aufbau und den Materialeigenschaften der Diffusionsschichten wird in der Literatur eine bedeutende Rolle in Bezug auf den Wasserhaushalt beigemessen [21–27]. Neben dem Material und dem PTFE-Gehalt des Substrats hat die Anwesenheit einer mikroporösen Schicht einen Einfluss. Die Messungen bestätigen diese Angaben. Der Vergleich von Elektrodengewebe mit und ohne PTFE-Anteil zeigt kathodenseitig einen klaren Vorteil von Gewebe mit PTFE. Während die Stromdichtemessungen bei Gewebe mit PTFE-Anteil auf einen verbesserten Stofftransport innerhalb des Gewebes schließen lassen, belegen die neutronenradiographischen Aufnahmen einen begünstigten Wasseraustrag aus den Kathodenkanälen. Noch schwerwiegender ist der Unterschied in der Wirkung von Diffusionsschichten aus Kohlenstoffgewebe, das beidseitig mit einer mikroporösen Schicht ausgestattet ist, und Kohlenstoffvlies, das nur anodenseitig über eine mikroporöse Schicht verfügt. Die vliesbasierten Diffusionsschichten zeigen einen gehemmten Wasseraustrag und erheblich eingeschränkte Leistungseigenschaften. In [23] wird beschrieben, dass die Wasserpermeation von der Anode durch die Membran zur Kathode mit der Dicke einer hydrophoben mikroporösen Schicht an der Kathodenseite abnimmt. Möglicherweise liegt in diesem Effekt, neben den veränderten Materialeigenschaften des Vlieses gegenüber dem

Gewebe, ein Grund für das nachteilige Betriebsverhalten der vliesbasierten Diffusionsschichten. Auch bei dem Vergleich der verschiedenen Diffusionsschichten zeichnet sich der Einfluss der Luftzahl ab. Erst bei kleinen Luftzahlen werden die Unterschiede in vollem Umfang deutlich.

Alle Maßnahmen, die den Wasseraustrag verbessern, steigern die Homogenität der Sauerstoffversorgung und der Stromdichteverteilung. Die Temperaturverteilung wird neben dem Wasseraustrag auch durch die konstruktionsbedingten Strömungsverhältnisse und die Parameter der eintretenden Eduktstoffmengenströme beeinflusst. In den Strömungsverteilern mit geraden parallelen Kanälen und in den Gitterstrukturen beispielsweise strömt die Luft mit Umgebungstemperatur und unbefeuchtet von oben nach unten durch die Kathodenkanäle. Daraus ergeben sich auch ohne Beeinträchtigungen durch Wasseransammlungen in Strömungsrichtung überwiegend ansteigende Temperaturen. Ob ein verbesserter Wasseraustrag zu einer Homogenisierung der Temperaturen innerhalb der Segmentflächen beiträgt, kann mit der gegebenen Messauflösung nicht bestimmt werden.

### 6.3 Anwendung im System

Wie die in Unterkapitel 2.4 beschriebenen Zusammenhänge zwischen der Luftzahl, der Temperatur und der Wasserautarkie eines selbsttemperierten Stacks verdeutlichen, ist der Luftmengenstrom während des Betriebs begrenzt und kleine Luftzahlen sind vorteilhaft. Im Stack des Horizontalkommissionierers führt eine Reduktion der Luftzahl unter einen kritischen Wert mit verschiedenen zeitlichen Verzögerungen zu Spannungseinbrüchen in einzelnen Zellen. Die aus den neutronenradiographischen Experimenten und Stromdichtemessungen folgenden Erkenntnisse lassen den eindeutigen Schluss zu, dass diese Spannungsabfälle auf die Bildung von Wasseransammlungen in den Kathodenkanälen zurückzuführen sind. Gleichzeitig liefern die Untersuchungen Ansatzpunkte, den Wasseraustrag im Stack zu verbessern und einen stabilen Betrieb auch unterhalb des bisher kritischen Luftmengenstroms zu gewährleisten.

Eine Reduktion der Kanaltiefe erhöht die Strömungsgeschwindigkeit der Luft und trägt damit zur Förderung des Wasseraustrags bei. Zusätzlich sinken der benötigte Bauraum und das Gewicht des Stacks. Zwar ist bei dieser Maßnahme mit einem Anstieg des Druckverlusts zu rechnen, der die Lüfterleistung erhöht und den Systemwirkungsgrad senkt. Da der Druckverlust aber auch mit der Luftzahl zusammenhängt, bleibt zu prüfen, ob der Druckverlust bei einer Reduktion der Luftzahl zwangsläufig steigt und ob der Wirkungsgrad insgesamt aufgrund eines besseren Betriebsverhaltens steigt. In den Experimenten wird die positive Wirkung einer reduzierten Kanaltiefe nur in Einzelzellen nachgewiesen. In einem Stack, in dem sich der Luftmengenstrom selbstständig auf die einzelnen Zellen aufteilen kann, besteht das Risiko einer ungleichmäßigen Durchströmung der Zellen. Ob es in diesem Zusammenhang bei einer Reduktion der Kanaltiefe zu negativen Auswirkungen kommt, können experimentelle Untersuchungen im Stack klären.

Weitere Ansatzpunkte liegen im Auslassbereich der Kathodenkanäle und den Materialeigenschaften der MEA-Schichten. Die Neutronenradiogramme zeigen bei unbehandelten und hydrophilen Kanaloberflächen Wasser im Auslassbereich. Da in den darüberliegenden Kanalbereichen kaum Wasser die Kanäle blockiert, ist von einem eingeschränkten Wasseraustrag im Dochtbereich auszugehen. Hier muss das Wasser die unten geschlossenen

Kanalenden seitlich passieren. Eine Umgestaltung dieses Bereichs kann sinnvoll sein. Die Materialeigenschaften der MEA-Schichten beeinflussen die Mengen des Wassers und des Methanols, die von der Anode zur Kathode permeieren. Gelingt es, die Materialeigenschaften dahingehend zu verändern, dass weniger Flüssigkeit die Kathode erreicht, wird die auszutragende Flüssigkeitsmenge gesenkt.

Die Geometrie des Kathoden-Strömungsverteilers bietet vielfältige Möglichkeiten, den Wasseraustrag zu verbessern. Angesichts des hohen Druckverlusts sind bei den gegebenen Abmessungen der Elektrodenfläche Einzelkanalstrukturen nicht zielführend. Lohnenswert erscheint die Verwendung von Gitterstrukturen, die im Vergleich zu parallelen Kanalstrukturen günstigere Eigenschaften zeigen. Insbesondere Gitterstrukturen mit hydrophilen Kanaloberflächen sind in der Lage, eine solide Betriebsstabilität mit äußerst geringen Druckverlusten zu kombinieren.

Wie das teilweise abweichende Verhalten von MEAs verschiedener Chargen verdeutlicht, können bereits kleine Veränderungen der Materialeigenschaften die Leistungseigenschaften und den Wasseraustrag beeinflussen. Auch rufen Alterungsprozesse in den MEAs Veränderungen hervor, die das Betriebsverhalten betreffen und beispielsweise den Wasseraustrag hemmen [141]. Es ist daher empfehlenswert, einen Stack für den Betrieb mit geringeren als den im Betrieb vorgesehenen Luftzahlen zu konzipieren, um bezüglich des Wasseraustrags eine Reserve vorzuhalten.

#### 6.4 Zusammenfassung

Die Messgenauigkeit der orts aufgelösten Stromdichtemessung muss bei der Interpretation der Segmentstromdichten berücksichtigt werden. Je nach Messgerät und Einstellungen kommt es zu unterschiedlichen Ausbildungen der Äquipotentialfläche. In einigen Fällen wirken sich Potentialdifferenzen zwischen den einzelnen Segmenten erkennbar verfälschend auf die Stromdichteverteilung aus. Aber auch darüber hinaus weisen die Stromdichteverteilungen teilweise systematische Inhomogenitäten auf, bei denen kein nachvollziehbarer Zusammenhang zum Betriebsverhalten der Messzellen besteht. Anhand von zeitlichen Veränderungen der Stromdichten zusammenhängender Segmentbereiche gelingt es dennoch, qualitative Aussagen über das lokale Betriebsverhalten zu gewinnen.

Der Wasseraustrag aus den Kathodenkanälen, der von vielen Faktoren beeinflusst wird, hat eine entscheidende Bedeutung bezüglich der Betriebsstabilität und der Homogenität der Sauerstoffversorgung. Bei der Strömungsverteilergeometrie kann zwischen einem indirekten Einfluss über die Strömungsgeschwindigkeit der Luft und einem direkten Einfluss durch die Interaktion von Wassertropfen mit der Kanalkontur unterschieden werden. Daneben sind die Eigenschaften der Kanaloberfläche ausschlaggebend. Hydrophile Kanaloberflächen verbessern den Wasseraustrag erheblich, wozu sehr wahrscheinlich eine erfüllte Concus-Finn-Bedingung in den Kanten der Kathodenkanäle beiträgt. Auch die Zellgröße und die Wasserpermeation durch die Membran sind Einflussfaktoren des Wasseraustrags. Ein hoher Luftmengenstrom nivelliert das Betriebsverhalten, Unterschiede bei der Variation anderer Einflussgrößen werden deshalb besonders bei kleinen Luftzahlen deutlich.

In einem Stack besteht einerseits bei kleinen Luftzahlen die Gefahr der Bildung von Wasseransammlungen, die zum Spannungseinbruch einzelner Zellen führen können. Andererseits

ist der Luftmengenstrom unter anderem aus Gründen der Wasserautarkie begrenzt. Ansatzpunkte zur Verbesserung des Wasseraustrags liegen in einer Reduktion der Kanaltiefe, in der Umgestaltung des Auslassbereichs, in der Geometrie und den Oberflächeneigenschaften des Kathoden-Strömungsverteilers und in einer Reduktion der Permeation von Wasser und Methanol durch verbesserte Materialeigenschaften. Im Hinblick auf die Wasserautarkie und den Systemwirkungsgrad sind geringe Luftzahlen und kleine kathodenseitige Druckverluste erwünscht. Um Alterungsprozessen vorzubeugen, die den Wasseraustrag hemmen, ist es ratsam, einen Stack für den Betrieb mit geringeren als den im Betrieb vorgesehenen Luftzahlen auszulegen.

## 7 Zusammenfassung und Ausblick

Im Hinblick auf die Leistung und die Betriebsstabilität von Direkt-Methanol-Brennstoffzellen spielt die Qualität der Stofftransportprozesse eine wichtige Rolle. Insbesondere der Austrag von flüssigem Wasser aus den Kathodenkanälen ist von entscheidender Bedeutung. Das Ziel dieser Arbeit besteht darin, den Wasseraustrag zu untersuchen und Ansatzpunkte für eine Verbesserung der Betriebsstabilität zu identifizieren. Dazu werden die drei Messmethoden

- Neutronenradiographie,
- Synchrotronradiographie und
- orts aufgelöste Stromdichtemessung

angewandt. Um die Wasserverteilung in den Kathodenkanälen mit der Stromdichteverteilung zu korrelieren, werden sowohl die Neutronenradiographie als auch die Synchrotronradiographie mit der orts aufgelösten Stromdichtemessung kombiniert. Daneben werden systematische Stromdichtemessungen unter konstanten Laborbedingungen und eine Messung mit einem Stack durchgeführt.

Die Messtechnik zur orts aufgelösten Stromdichtemessung basiert auf Platinen und kompensierten Messwiderständen. Eine Platine mit einer segmentierten Kontaktfläche wird dabei zwischen einem der beiden Strömungsverteiler und der benachbarten Endplatte einer Messzelle eingesetzt. Platinenrückseitig angebrachte Temperatursensoren machen die simultane Messung der Temperaturverteilung möglich. Die Ansteuerung der Stromdichtemessung sowie der Luft- und Methanolversorgung erfolgt automatisiert mit einem Messrechner. Dieser zeichnet die Messwerte, einschließlich der mit einem Drucksensor ermittelten kathodenseitigen Druckdifferenz, in konstanten Zeitabständen auf.

Die Messmethode der Neutronenradiographie beruht auf der Abschwächung von Neutronenstrahlung durch ihre Wechselwirkung mit Materie. Während wasserstoffreiche Verbindungen die Neutronenstrahlung stark schwächen, ist die Abschwächung durch Kohlenstoff und Metalle wie Aluminium wesentlich geringer. Diese Eigenschaften ermöglichen die Untersuchung der Wasserverteilung in Brennstoffzellen während des Betriebs. Eine Messzelle inklusive Platine zur simultanen Stromdichtemessung wird mit Neutronen durchstrahlt und die transmittierte Strahlung wird mit einem Szintillator und einer CCD-Kamera detektiert. Störende Einflüsse in den resultierenden Radiogrammen durch Gammastrahlung, Rauschen des Kamerabildsensors und ein inhomogenes Strahlprofil werden mittels Bildbearbeitung korrigiert. Die neutronenradiographischen Experimente werden an der Versuchsanlage CONRAD des Helmholtz-Zentrums Berlin durchgeführt. Neben Messzellen im Labormaßstab werden hier bei einer Aufweitung der Strahlung auch Zellen im Anwendungsmaßstab untersucht. Speziell auf die Anforderungen der Neutronenradiographie abgestimmt, werden Messzellen sowohl für frontale als auch für seitliche Blickrichtung entwickelt. Bei einer Belichtungszeit von 10 s je Radiogramm werden optische Auflösungen zwischen 60 und 250  $\mu\text{m}$  erreicht. Anhand der Transmissionswerte werden mit Hilfe des Lambert-Beer'schen Gesetzes Flüssigkeitsdicken und deren Änderungen in den Strömungsverteilerkanälen

quantifiziert. Unter der Variation verschiedener Einflussfaktoren werden charakteristische Verteilungen und dynamische Veränderungen von Wasser in den Kathodenkanälen untersucht und mit zugehörigen Stromdichteverteilungen korreliert.

Die Synchrotronradiographie ist eine zur Neutronenradiographie komplementäre Messmethode mit ähnlichem Messprinzip. Statt Neutronenstrahlung wird Synchrotronstrahlung verwendet, deren Abschwächung überwiegend mit der Ordnungszahl der Elemente ansteigt. Hier müssen Aussparungen in den Endplatten und Platinen von Messzellen für frontale Blickrichtung vorgesehen werden, um Wasser in den Strömungsverteilerkanälen zu detektieren. Auch Zellen für seitliche Blickrichtung werden speziell modifiziert, um die zu durchstrahlende Dicke gering zu halten. Die synchrotronradiographischen Messungen finden an der Versuchsanlage BAMline des Elektronenspeicherrings BESSY II am Helmholtz-Zentrum Berlin statt. Die Aufnahme von Radiogrammen in einem zeitlichen Abstand von 5 s und eine optische Auflösung von etwa 5  $\mu\text{m}$  erlauben eine detailliertere Untersuchung der Tropfenentwicklung in Kathodenkanälen. An die Bildbearbeitung werden dabei erhöhte Anforderungen gestellt.

Die Messergebnisse legen die Wirkung verschiedener Faktoren auf den kathodenseitigen Wasseraustrag und damit verbunden die Homogenität der Sauerstoffversorgung offen.

- Ein Teil des Wassers verlässt den Kathoden-Strömungsverteiler in gasförmigem Zustand. Je größer der Luftmengenstrom ist, desto mehr Wasser kann gasförmig ausgetragen werden. Zusätzlich nimmt das Vermögen der Luftströmung zu, Wassertropfen voranzutreiben. Eine Erhöhung des Luftmengenstroms verbessert deshalb den Wasseraustrag und die Betriebsstabilität.
- Das Erscheinungsbild der Wasseransammlungen wird von der Strömungsverteilergeometrie und den Strömungsverhältnissen geprägt. In einem einzelnen zwangsdurchströmten Kathodenkanal bilden sich nur kleine Tropfen, die mit der Luftströmung ausgetragen werden und keine Behinderung der Sauerstoffversorgung erkennen lassen.
- In einer Gitterstruktur können sich dagegen besonders beim ersten Kontakt von Wasser mit zunächst trockenen Kathodenkanälen größere zusammenhängende Wasseransammlungen bilden, die im unteren Zellbereich zeitlich begrenzt zu erheblichen Versorgungshemmnissen führen.
- Strukturen gerader parallel durchströmter Kanäle bergen das Risiko, dass Wassertropfen an beliebigen Positionen den Kanalquerschnitt vollständig ausfüllen und so die Sauerstoffversorgung nicht nur lokal begrenzen, sondern im gesamten Kanal einschränken. Eine Reduktion der Kanaltiefe ist zwar mit einer Zunahme des Druckverlusts verbunden, erhöht aber bei konstanter Luftzahl die Strömungsgeschwindigkeit der Luft und verbessert damit den Wasseraustrag.
- Auch die Materialeigenschaften der Diffusionsschichten haben einen Einfluss auf das Betriebsverhalten. Gegenüber Kathodengewebe ohne PTFE-Anteil fördert Kathodengewebe mit PTFE-Anteil den Wasseraustrag und steigert die Leistung. Im Anodengewebe zeigt PTFE hingegen keine erkennbare Wirkung.

- Im Vergleich zu anoden- und kathodenseitigen Diffusionsschichten aus Kohlenstoffgewebe mit mikroporöser Schicht wirken sich Diffusionsschichten aus Kohlenstoffvlies, bei denen kathodenseitig auf eine mikroporöse Schicht verzichtet wird, nachteilig aus.
- Neben der Geometrie und der Kanaltiefe der Kathoden-Strömungsverteiler spielen die Oberflächeneigenschaften der Kathodenkanäle eine bedeutende Rolle. Während hydrophobe Oberflächen häufig zu größeren Mengen flüssigen Wassers in den Kanälen führen, die sich negativ auf die Sauerstoffversorgung auswirken, fördern hydrophile Oberflächen den Wasseraustrag und stabilisieren das Betriebsverhalten. Den unterschiedlichen Wassermengen entsprechend ist der Druckverlust bei hydrophoben Kanaloberflächen deutlich höher als bei hydrophilen.
- Der Einfluss der Oberflächeneigenschaften muss in die Bewertung verschiedener Strömungsverteilergeometrien einbezogen werden. In Verbindung mit hydrophilen Oberflächen kombinieren Gitterstrukturen den stabilen Betrieb eines zwangsdurchströmten Einzelkanals mit einem geringen Druckverlust.
- Da ein hoher Luftmengenstrom das Betriebsverhalten nivelliert, werden Unterschiede bei der Variation anderer Einflussfaktoren besonders bei kleinen Luftzahlen deutlich.

In einem Stack ist der Luftmengenstrom unter anderem aus Gründen der Wasserautarkie begrenzt. Kleine Luftzahlen können in geraden parallel durchströmten Kanälen aber zur Bildung von Wasseransammlungen und zum Spannungseinbruch einzelner Zellen führen. Die Ergebnisse der Untersuchungen in Einzelzellen bilden einen Grundstein für die Weiterentwicklung und Verbesserung des Stacks im Rahmen von fortführenden Arbeiten. Eine Möglichkeit dazu verspricht die Umgestaltung des kathodenseitigen Auslassbereichs. Neutronenradiographische Messungen zeigen hinderliche Wasseransammlungen in den unteren Enden der Kathodenkanäle. Gelingt es, den Abfluss dieses Wassers zu erleichtern, ist mit einem stabileren Betrieb, auch bei reduzierten Luftzahlen, zu rechnen. Weitere Stellgrößen sind die Kanaltiefe, die Strömungsverteilergeometrie und die Oberflächeneigenschaften der Kathodenkanäle. Besonders aussichtsreich erscheinen Gitterstrukturen, die vor allem verbunden mit hydrophilen Kanaloberflächen einen stabilen Betrieb bei kleinen Luftzahlen verheißen. Bessere Wirkungsgrade sind nicht nur infolge des solideren Betriebsverhaltens, sondern auch dank einer geminderten Lüfterleistung aufgrund der geringeren Druckdifferenz zu erwarten. Eine längerfristige Perspektive ist, zusätzlich die Permeation von Wasser und Methanol von der Anode zur Kathode durch Veränderungen der Materialeigenschaften der Membran-Elektroden-Einheit, zu denen auch der Einsatz neuartiger Membranen gehört, zu verringern. Zudem bleibt zu prüfen, ob eine Vorwärmung und Befeuchtung des Luftmengenstroms und damit eine Homogenisierung der Temperaturverteilung eine positive Wirkung auf den Betrieb ausübt.

Die eingesetzten Messmethoden erweisen sich als sehr geeignet, den Wassertransport in den Kathodenkanälen zu untersuchen und die Wirkung verschiedener Einflussfaktoren auf das Betriebsverhalten zu prüfen. In den Experimenten werden die Stärken und Schwächen der Methoden deutlich, so dass die Methoden in künftigen Untersuchungen noch zielgerichteter angewandt und weiterentwickelt werden können. Angesichts der begrenzten Verfügbarkeit der Neutronen- und Synchrotronradiographie können verstärkt ortsaufgelöste Stromdichtemessungen zur systematischen Parametervariation durchgeführt werden, bei



denen die bereits vorhandenen Korrelationen zwischen der Wasser-, der Stromdichte- und der Temperaturverteilung sowie der kathodenseitigen Druckdifferenz berücksichtigt werden. Die Korrelationen bieten zudem Anknüpfungspunkte zu simulativen Untersuchungen.

Die im Rahmen dieser Arbeit verwendeten Oberflächenbehandlungen der Kathodenkanäle sind geeignet, die Oberflächeneigenschaften über die Dauer der Messungen gezielt zu verändern. Nicht untersucht sind bisher die Langzeitstabilität der Behandlungen und mögliche Wechselwirkungen mit der Membran-Elektroden-Einheit. Für den dauerhaften Einsatz sind sowohl zeitlich als auch chemisch beständige funktionelle Oberflächen erforderlich. Neben Beschichtungen sind raue und mikrostrukturierte Oberflächen interessant. Aber auch geometrische Modifikationen, wie die in der Literatur genannten v-förmigen Rinnen, in denen die Concus-Finn-Bedingung erfüllt ist, haben das Potential, den Wasseraustrag, insbesondere am Auslassbereich, zu verbessern. Der Inhalt weiterführender Arbeiten kann darin bestehen, Wege der kostengünstigen Herstellung geeigneter Strömungsverteiler mit den gewünschten Geometrien und Oberflächeneigenschaften zu ergründen.

## 8 Literaturverzeichnis

- [1] A. Heinzl, F. Mahlendorf, J. Roes (Herausgeber): Brennstoffzellen: Entwicklung, Technologie, Anwendung, Energietechnik, 3., neu bearbeitete und erweiterte Auflage, C. F. Müller Verlag, Heidelberg, 2006
- [2] C. H. Hamann, W. Vielstich: Elektrochemie, 4., vollständig überarbeitete und aktualisierte Auflage, Wiley-VCH, Weinheim, 2005
- [3] W. Vielstich (Herausgeber): Handbook of Fuel Cells: Fundamentals, Technology and Applications, Band 1: Fundamentals and Survey of Systems, Wiley, New York, 2003
- [4] H. Dohle, J. Mergel, P. C. Ghosh: DMFC at low air flow operation: Study of parasitic hydrogen generation, *Electrochimica Acta*, 52 (2007) 19, 6060–6067
- [5] A. B. Geiger, R. Eckl, A. Wokaun, G. G. Scherer: An Approach to Measuring Locally Resolved Currents in Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, 151 (2004) 3, A394–A398
- [6] A. A. Kulikovsky, H. Schmitz, K. Wippermann, J. Mergel, B. Fricke, T. Sanders, D. U. Sauer: DMFC: Galvanic or electrolytic cell?, *Electrochemistry Communications*, 8 (2006) 5, 754–760
- [7] D. U. Sauer, T. Sanders, B. Fricke, T. Baumhöfer, K. Wippermann, A. A. Kulikovsky, H. Schmitz, J. Mergel: Measurement of the current distribution in a direct methanol fuel cell – Confirmation of parallel galvanic and electrolytic operation within one cell, *Journal of Power Sources*, 176 (2008) 2, 477–483
- [8] Q. Ye, T. S. Zhao: Abrupt Decline in the Open-Circuit Voltage of Direct Methanol Fuel Cells at Critical Oxygen Feed Rate, *Journal of The Electrochemical Society*, 152 (2005) 11, A2238–A2245
- [9] S. J. Bae, S.-J. Kim, J. I. Park, J.-H. Lee, H. Cho, J.-Y. Park: Lifetime prediction through accelerated degradation testing of membrane electrode assemblies in direct methanol fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 35 (2010) 17, 9166–9176
- [10] M. K. Jeon, K. R. Lee, K. S. Oh, D. S. Hong, J. Y. Won, S. Li, S. I. Woo: Current density dependence on performance degradation of direct methanol fuel cells, *Journal of Power Sources*, 158 (2006) 2, 1344–1347
- [11] C. Eickes, P. Piela, J. Davey, P. Zelenay: Recoverable Cathode Performance Loss in Direct Methanol Fuel Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, 153 (2006) 1, A171–A178
- [12] D. Wood, D. Schlueter, Y. Sun, P. Atanassova: DMFC Durability and Performance Degradation Mechanisms, *ECS Meeting abstracts*, 802 (2008) 11, 1023
- [13] H.-C. Cha, C.-Y. Chen, J.-Y. Shiu: Investigation on the durability of direct methanol fuel cells, *Journal of Power Sources*, 192 (2009) 2, 451–456
- [14] A. A. Kulikovsky, H. Schmitz, K. Wippermann, J. Mergel, B. Fricke, T. Sanders, D. U. Sauer: Bifunctional activation of a direct methanol fuel cell, *Journal of Power Sources*, 173 (2007) 1, 420–423

- [15] X. Liu, H. Guo, C. Ma: Water flooding and two-phase flow in cathode channels of proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, 156 (2006) 2, 267–280
- [16] F.-B. Weng, A. Su, C.-Y. Hsu: The study of the effect of gas stoichiometric flow rate on the channel flooding and performance in a transparent fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (2007) 6, 666–676
- [17] Y.-C. Park, D.-H. Peck, S.-K. Dong, S.-K. Kim, S. Lim, D.-H. Jung, J.-H. Jang, D.-Y. Lee: Operating characteristics and performance stability of 5 W class direct methanol fuel cell stacks with different cathode flow patterns, *International Journal of Hydrogen Energy*, 36 (2011) 2, 1853–1861
- [18] F. Barbir, H. Gorgun, X. Wang: Relationship between pressure drop and cell resistance as a diagnostic tool for PEM fuel cells, *Journal of Power Sources*, 141 (2005) 1, 96–101
- [19] R. Anderson, L. Zhang, Y. Ding, M. Blanco, X. Bi, D. P. Wilkinson: A critical review of two-phase flow in gas flow channels of proton exchange membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, 195 (2010) 15, 4531–4553
- [20] X. Liu, H. Guo, F. Ye, C. F. Ma: Flow dynamic characteristics in flow field of proton exchange membrane fuel cells, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 3, 1040–1051
- [21] B. Krishnamurthy, S. Deepalochani: Experimental analysis of platinum utilization in a DMFC cathode, *Journal of Applied Electrochemistry*, 39 (2009) 1003–1009
- [22] F. Capitanio, A. C. Tavares: Porosity and hydrophilicity of a DMFC cathode catalyst layer, *ECS Meeting abstracts*, 1001 (2010) 9, 585
- [23] C. Xu, T. S. Zhao, Y. L. He: Effect of cathode gas diffusion layer on water transport and cell performance in direct methanol fuel cells, *Journal of Power Sources*, 171 (2007) 2, 268–274
- [24] B. Krishnamurthy, S. Deepalochani: Effect of PTFE content on the performance of a Direct Methanol fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (2009) 1, 446–452
- [25] W. Song, H. Yu, L. Hao, Z. Miao, B. Yi, Z. Shao: A new hydrophobic thin film catalyst layer for PEMFC, *Solid State Ionics*, 181 (2010) 8–10, 453–458
- [26] U. Pasaogullari, C. Y. Wang: Liquid Water Transport in Gas Diffusion Layer of Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, 151 (2004) 3, A399–A406
- [27] J. H. Nam, K.-J. Lee, G.-S. Hwang, C.-J. Kim, M. Kaviani: Microporous layer for water morphology control in PEMFC, *International Journal of Heat and Mass Transfer*, 52 (2009) 11–12, 2779–2791
- [28] K.-H. Grote, J. Feldhusen (Herausgeber): *Dubbel: Taschenbuch für den Maschinenbau*, 21., neu bearbeitete und erweiterte Auflage, Springer, Berlin, 2005
- [29] X.-D. Wang, Y.-Y. Duan, W.-M. Yan, X.-F. Peng: Effects of flow channel geometry on cell performance for PEM fuel cells with parallel and interdigitated flow fields, *Electrochimica Acta*, 53 (2008) 16, 5334–5343

- 
- [30] J. H. Nam, K.-J. Lee, S. Sohn, C.-J. Kim: Multi-pass serpentine flow-fields to enhance under-rib convection in polymer electrolyte membrane fuel cells: Design and geometrical characterization, *Journal of Power Sources*, 188 (2009) 1, 14–23
- [31] J. Scholta, F. Häussler, W. Zhang, L. Küppers, L. Jörisen, W. Lehnert: Development of a stack having an optimized flow field structure with low cross transport effects, *Journal of Power Sources*, 155 (2006) 1, 60–65
- [32] A. Turhan, K. Heller, J. S. Brenizer, M. M. Mench: Passive control of liquid water storage and distribution in a PEFC through flow-field design, *Journal of Power Sources*, 180 (2008) 2, 773–783
- [33] S. Kim, S. Shimpalee, J. W. Van Zee: Effect of Flow Field Design and Voltage Change Range on the Dynamic Behavior of PEMFCs, *Journal of The Electrochemical Society*, 152 (2005) 6, A1265–A1271
- [34] N. Akhtar, A. Qureshi, J. Scholta, C. Hartnig, M. Messerschmidt, W. Lehnert: Investigation of water droplet kinetics and optimization of channel geometry for PEM fuel cell cathodes, *International Journal of Hydrogen Energy*, 34 (2009) 7, 3104–3111
- [35] S. Y. Hwang, H.-I. Joh, M. A. Scibioh, S.-Y. Lee, S.-K. Kim, T. G. Lee, H. Y. Ha: Impact of cathode channel depth on performance of direct methanol fuel cells, *Journal of Power Sources*, 183 (2008) 1, 226–231
- [36] G.-B. Jung, A. Su, C.-H. Tu, Y.-T. Lin, F.-B. Weng, S.-H. Chan: Effects of cathode flow fields on direct methanol fuel cell-simulation study, *Journal of Power Sources*, 171 (2007) 1, 212–217
- [37] G.-B. Jung, C.-H. Tu, P.-H. Chi, A. Su, F.-B. Weng, Y.-T. Lin, Y.-C. Chiang, C.-Y. Lee, W.-M. Yan: Investigations of flow field designs in direct methanol fuel cell, *Journal of Solid State Electrochemistry*, 13 (2009) 9, 1455–1465
- [38] Y.-D. Kuan, J.-Y. Chang, S.-M. Lee, S.-R. Lee: Characterization of a direct methanol fuel cell using Hilbert curve fractal current collectors, *Journal of Power Sources*, 187 (2009) 1, 112–122
- [39] K. Tüber, A. Oedegaard, M. Hermann, C. Hebling: Investigation of fractal flow-fields in portable proton exchange membrane and direct methanol fuel cells, *Journal of Power Sources*, 131 (2004) 1–2, 175–181
- [40] C. Xu, T. S. Zhao: A new flow field design for polymer electrolyte-based fuel cells, *Electrochemistry Communications*, 9 (2007) 3, 497–503
- [41] P. Argyropoulos, K. Scott, W. M. Taama: Pressure drop modelling for liquid feed direct methanol fuel cells: Part I. Model development, *Chemical Engineering Journal*, 73 (1999) 3, 217–227
- [42] P. Argyropoulos, K. Scott, W. M. Taama: Pressure drop modelling for liquid feed direct methanol fuel cells Part II. Model based parametric analysis, *Chemical Engineering Journal*, 73 (1999) 3, 229–245
- [43] P. Concus, R. Finn: On the behavior of a capillary surface in a wedge, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 63 (1969) 2, 292–299
- [44] P. Concus, R. Finn: Discontinuous behavior of liquids between parallel and tilted plates, *Physics of Fluids*, 10 (1998) 1, 39–43

- [45] H.-C. Peng, P.-H. Chen, H.-W. Chen, C.-C. Chieng, T.-K. Yeh, C. Pan, F.-G. Tseng: Passive cathodic water/air management device for micro-direct methanol fuel cells, *Journal of Power Sources*, 195 (2010) 21, 7349–7358
- [46] D. Quéré: Wetting and roughness, *Annual Review of Materials Research*, 38 (2008) 71–99
- [47] D. M. Spori, T. Drobek, S. Zürcher, M. Ochsner, C. Sprecher, A. Mühlebach, N. D. Spencer: Beyond the Lotus Effect: Roughness Influences on Wetting over a Wide Surface-Energy Range, *Langmuir*, 24 (2008) 5411–5417
- [48] R. Seemann, M. Brinkmann, E. J. Kramer, F. F. Lange, R. Lipowsky: Wetting morphologies at microstructured surfaces, *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 102 (2005) 6, 1848–1852
- [49] Y. Chen, L. S. Melvin, S. Rodriguez, D. Bell, M. M. Weislogel: Capillary driven flow in micro scale surface structures, *Microelectronic Engineering*, 86 (2009) 4–6, 1317–1320
- [50] C. W. Extrand: Relation between Contact Angle and the Cross-Sectional Area of Small, Sessile Liquid Drops, *Langmuir*, 22 (2006) 8431–8434
- [51] E. C. Kumbur, K. V. Sharp, M. M. Mench: Liquid droplet behavior and instability in a polymer electrolyte fuel cell flow channel, *Journal of Power Sources*, 161 (2006) 1, 333–345
- [52] J. P. Owejan, T. A. Trabold, D. L. Jacobson, M. Arif, S. G. Kandlikar: Effects of flow field and diffusion layer properties on water accumulation in a PEM fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy*, 32 (2007) 17, 4489–4502
- [53] A. Bazylak, J. Heinrich, N. Djilali, D. Sinton: Liquid water transport between graphite paper and a solid surface, *Journal of Power Sources*, 185 (2008) 2, 1147–1153
- [54] A. Turhan, S. Kim, M. Hatzell, M. M. Mench: Impact of channel wall hydrophobicity on through-plane water distribution and flooding behavior in a polymer electrolyte fuel cell, *Electrochimica Acta*, 55 (2010) 8, 2734–2745
- [55] M. K. Chaudhury, G. M. Whitesides: How to make water run uphill, *Science*, 256 (1992) 5063, 1539–1544
- [56] J. Pawlowski: Die Ähnlichkeitstheorie in der physikalisch-technischen Forschung: Grundlagen und Anwendung, Springer, Berlin, 1971
- [57] M. Zlokarnik: Dimensional Analysis and Scale-up in Chemical Engineering, Springer, Berlin, 1991
- [58] W. Schröder: Fluidmechanik, Aachener Beiträge zur Strömungsmechanik, Band 7, Wissenschaftsverlag Mainz, Aachen, 2004
- [59] M. Modigell: Vorlesungsumdruck Mechanische Verfahrenstechnik, Aachen, 2004
- [60] J. C. Wilhelm: Hybridisierung und Regelung eines mobilen Direktmethanol-Brennstoffzellen-Systems, Schriften des Forschungszentrums Jülich: Reihe Energie & Umwelt, Band 73, Forschungszentrum Jülich, Zentralbibliothek, Jülich, 2010
- [61] H. Janßen, L. Blum, M. Hehemann, J. Mergel, D. Stolten: System Technology Aspects for Light Traction Applications of Direct Methanol Fuel Cells, in: D. Stolten, T. Grube (Herausgeber): 18<sup>th</sup> World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC 2010, Parallel

- Sessions Book 5, Forschungszentrum Jülich, Zentralbibliothek, Jülich, 2010, S. 497–502
- [62] IEF-3 Report 2009: Grundlagenforschung für die Anwendung, Schriften des Forschungszentrums Jülich: Reihe Energie & Umwelt, Band 27, Forschungszentrum Jülich, Zentralbibliothek, Jülich, 2009
- [63] M. Nölke: Entwicklung eines Direkt-Methanol-Brennstoffzellensystems der Leistungsklasse kleiner 5 kW, Schriften des Forschungszentrums Jülich: Reihe Energietechnik, Band 64, Forschungszentrum Jülich, Zentralbibliothek, Jülich, 2007
- [64] S. von Andrian: Verfahrensanalyse eines Direkt-Methanol-Brennstoffzellen-Systems für mobile Anwendungen, Berichte des Forschungszentrums Jülich, Band 3869, Forschungszentrum Jülich, Zentralbibliothek, Jülich, 2001
- [65] J. St-Pierre: PEMFC In Situ Liquid-Water-Content Monitoring Status, *Journal of The Electrochemical Society*, 154 (2007) 7, B724–B731
- [66] P. Argyropoulos, K. Scott, W. M. Taama: Carbon dioxide evolution patterns in direct methanol fuel cells, *Electrochimica Acta*, 44 (1999) 20, 3575–3584
- [67] Q. Liao, X. Zhu, X. Zheng, Y. Ding: Visualization study on the dynamics of CO<sub>2</sub> bubbles in anode channels and performance of a DMFC, *Journal of Power Sources*, 171 (2007) 2, 644–651
- [68] G. Q. Lu, C. Y. Wang: Electrochemical and flow characterization of a direct methanol fuel cell, *Journal of Power Sources*, 134 (2004) 1, 33–40
- [69] C. W. Wong, T. S. Zhao, Q. Ye, J. G. Liu: Transient Capillary Blocking in the Flow Field of a Micro-DMFC and Its Effect on Cell Performance, *Journal of The Electrochemical Society*, 152 (2005) 8, A1600–A1605
- [70] H. Yang, T. S. Zhao, Q. Ye: In situ visualization study of CO<sub>2</sub> gas bubble behavior in DMFC anode flow fields, *Journal of Power Sources*, 139 (2005) 1–2, 79–90
- [71] K. Sugiura, M. Nakata, T. Yodo, Y. Nishiguchi, M. Yamauchi, Y. Itoh: Evaluation of a cathode gas channel with a water absorption layer/waste channel in a PEFC by using visualization technique, *Journal of Power Sources*, 145 (2005) 2, 526–533
- [72] X. G. Yang, F. Y. Zhang, A. L. Lubawy, C. Y. Wang: Visualization of Liquid Water Transport in a PEFC, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 7 (2004) 11, A408–A411
- [73] J. Banhart (Herausgeber): *Advanced Tomographic Methods in Materials Research and Engineering*, Monographs on the physics and chemistry of materials, Oxford University Press, Oxford, 2008
- [74] V. F. Sears: Neutron scattering lengths and cross sections, *Neutron News*, 3 (1992) 3, 26–37
- [75] National Institute of Standards and Technology: Neutron Attenuation and Activation, <http://www.ncnr.nist.gov/instruments/bt1/neutron.html>, Abrufdatum: 28.07.2010
- [76] B. L. Henke, E. M. Gullikson, J. C. Davis: X-Ray Interactions: Photoabsorption, Scattering, Transmission, and Reflection at E = 50–30,000 eV, Z = 1–92, *Atomic Data and Nuclear Data Tables*, 54 (1993) 2, 181–342

- [77] The Center for X-Ray Optics, Lawrence Berkeley National Laboratory: Filter Transmission, [http://henke.lbl.gov/optical\\_constants/filter2.html](http://henke.lbl.gov/optical_constants/filter2.html), Abrufdatum: 28.07.2010
- [78] Helmholtz-Zentrum Berlin: Der Forschungsreaktor im Hahn-Meitner-Institut, <http://www.helmholtz-berlin.de/media/media/zentrum/grossgeraete/ber2/in/forschungreaktor.pdf>, Abrufdatum: 17.09.2010
- [79] N. Kardjilov, A. Hilger, I. Manke, M. Strobl, M. Dawson, J. Banhart: Neutron-Imaging Instrument CONRAD, *Neutron News*, 20 (2009) 2, 20–23
- [80] Helmholtz-Zentrum Berlin: Cold Neutron Radiography and Tomography (CONRAD), [http://www.helmholtz-berlin.de/media/media/grossgeraete/nutzerdienst/neutronen/instrumente/inst/bensc\\_v7.pdf](http://www.helmholtz-berlin.de/media/media/grossgeraete/nutzerdienst/neutronen/instrumente/inst/bensc_v7.pdf), Abrufdatum: 19.09.2010
- [81] C. Tötzke, A. Hilger, T. Arlt, H. Markötter, G. Choinka, N. Kardjilov, A. Schröder, K. Wippermann, J. Scholta, C. Hartnig, J. Banhart, I. Manke: Hochauflösendes, großflächiges Neutronen-Detektorsystem für die Brennstoffzellenforschung, *Carl Hanser Verlag, München, MP Materials Testing*, 52 (2010) 10, 684–691
- [82] N. Kardjilov, A. Hilger, I. Manke, M. Strobl, M. Dawson, J. Banhart: New trends in neutron imaging, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 605 (2009) 1–2, 13–15
- [83] M. Strobl, I. Manke, N. Kardjilov, A. Hilger, M. Dawson, J. Banhart: Advances in neutron radiography and tomography, *Journal of Physics D: Applied Physics*, 42 (2009) 243001, 1–21
- [84] T. A. Trabold, J. P. Owejan, J. J. Gagliardo, D. L. Jacobson, D. S. Hussey, M. Arif: Use of neutron imaging for proton exchange membrane fuel cell (PEMFC) performance analysis and design, in: W. Vielstich, H. Yokokawa, H. A. Gasteiger (Herausgeber): *Handbook of fuel cells: Fundamentals, Technology and Applications*, Band 6: *Advances in Electrocatalysis, Materials, Diagnostics and Durability: Part 2*, Wiley, New York, 2009, S. 658–672
- [85] Y.-S. Chen, H. Peng, D. S. Hussey, D. L. Jacobson, D. T. Tran, T. Abdel-Baset, M. Biernacki: Water distribution measurement for a PEMFC through neutron radiography, *Journal of Power Sources*, 170 (2007) 2, 376–386
- [86] R. S. Fu, U. Pasaogullari, D. S. Hussey, D. L. Jacobson, M. Arif: Neutron radiography imaging of simulated non-isothermal start-up of a polymer electrolyte fuel cell, *ECS Transactions*, 11 (2007) 1, 395–401
- [87] J. J. Gagliardo, J. P. Owejan, T. A. Trabold, T. W. Tighe: Neutron radiography characterization of an operating proton exchange membrane fuel cell with localized current distribution measurements, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 605 (2009) 1–2, 115–118
- [88] C. Hartnig, I. Manke, N. Kardjilov, A. Hilger, M. Grünerbel, J. Kaczerowski, J. Banhart, W. Lehnert: Combined neutron radiography and locally resolved current density measurements of operating PEM fuel cells, *Journal of Power Sources*, 176 (2008) 2, 452–459
- [89] M. A. Hickner, N. P. Siegel, K. S. Chen, D. S. Hussey, D. L. Jacobson, M. Arif: Understanding Liquid Water Distribution and Removal Phenomena in an Operating PEMFC via Neutron Radiography, *Journal of The Electrochemical Society*, 155 (2008) 3, B294–B302

- 
- [90] D. S. Hussey, D. L. Jacobson, M. Arif, J. P. Owejan, J. J. Gagliardo, T. A. Trabold: Neutron images of the through-plane water distribution of an operating PEM fuel cell, *Journal of Power Sources*, 172 (2007) 1, 225–228
- [91] D. Kramer, J. Zhang, R. Shimo, E. Lehmann, A. Wokaun, K. Shinohara, G. G. Scherer: In situ diagnostic of two-phase flow phenomena in polymer electrolyte fuel cells by neutron imaging: Part A. Experimental, data treatment, and quantification, *Electrochimica Acta*, 50 (2005) 13, 2603–2614
- [92] I. Manke, C. Hartnig, N. Kardjilov, M. Messerschmidt, A. Hilger, M. Strobl, W. Lehnert, J. Banhart: Characterization of water exchange and two-phase flow in porous gas diffusion materials by hydrogen-deuterium contrast neutron radiography, *Applied Physics Letters*, 92 (2008) 244101, 1–3
- [93] J. P. Owejan, T. A. Trabold, J. J. Gagliardo, D. L. Jacobson, R. N. Carter, D. S. Hussey, M. Arif: Voltage instability in a simulated fuel cell stack correlated to cathode water accumulation, *Journal of Power Sources*, 171 (2007) 2, 626–633
- [94] J. Park, X. Li, D. Tran, T. Abdel-Baset, D. S. Hussey, D. L. Jacobson, M. Arif: Neutron imaging investigation of liquid water distribution in and the performance of a PEM fuel cell, *International Journal of Hydrogen Energy*, 33 (2008) 13, 3373–3384
- [95] I. A. Schneider, D. Kramer, A. Wokaun, G. G. Scherer: Spatially resolved characterization of PEFCs using simultaneously neutron radiography and locally resolved impedance spectroscopy, *Electrochemistry Communications*, 7 (2005) 12, 1393–1397
- [96] D. Spornjak, S. G. Advani, A. K. Prasad: Simultaneous Neutron and Optical Imaging in PEM Fuel Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, 156 (2009) 1, B109–B117
- [97] D. Spornjak, A. K. Prasad, S. G. Advani: In situ comparison of water content and dynamics in parallel, single-serpentine, and interdigitated flow fields of polymer electrolyte membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, 195 (2010) 11, 3553–3568
- [98] A. Turhan, K. Heller, J. S. Brenizer, M. M. Mench: Quantification of liquid water accumulation and distribution in a polymer electrolyte fuel cell using neutron imaging, *Journal of Power Sources*, 160 (2006) 2, 1195–1203
- [99] K. Yoshizawa, K. Ikezoe, Y. Tasaki, D. Kramer, E. H. Lehmann, G. G. Scherer: Analysis of Gas Diffusion Layer and Flow-Field Design in a PEMFC Using Neutron Radiography, *Journal of The Electrochemical Society*, 155 (2008) 3, B223–B227
- [100] J. Zhang, D. Kramer, R. Shimo, Y. Ono, E. Lehmann, A. Wokaun, K. Shinohara, G. G. Scherer: In situ diagnostic of two-phase flow phenomena in polymer electrolyte fuel cells by neutron imaging: Part B. Material variations, *Electrochimica Acta*, 51 (2006) 13, 2715–2727
- [101] W. Lehnert: Porous media, in: *Polymer Electrolyte Fuel Cells Introduction Course*, WBZU Ulm, September 2010
- [102] R. J. Bellows, M. Y. Lin, M. Arif, A. K. Thompson, D. Jacobson: Neutron Imaging Technique for In Situ Measurement of Water Transport Gradients within Nafion in Polymer Electrolyte Fuel Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, 146 (1999) 3, 1099–1103
- [103] P. Boillat, D. Kramer, B. C. Seyfang, G. Frei, E. Lehmann, G. G. Scherer, A. Wokaun, Y. Ichikawa, Y. Tasaki, K. Shinohara: In situ observation of the water distribution across a PEFC using high resolution neutron radiography, *Electrochemistry Communications*, 10 (2008) 4, 546–550



- [104] P. Boillat, G. G. Scherer, A. Wokaun, G. Frei, E. H. Lehmann: Transient observation of  $^2\text{H}$  labeled species in an operating PEFC using neutron radiography, *Electrochemistry Communications*, 10 (2008) 9, 1311–1314
- [105] M. A. Hickner, N. P. Siegel, K. S. Chen, D. S. Hussey, D. L. Jacobson, M. Arif: In Situ High-Resolution Neutron Radiography of Cross-Sectional Liquid Water Profiles in Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Journal of The Electrochemical Society*, 155 (2008) 4, B427–B434
- [106] S. Kim, M. M. Mench: Investigation of Temperature-Driven Water Transport in Polymer Electrolyte Fuel Cell: Phase-Change-Induced Flow, *Journal of The Electrochemical Society*, 156 (2009) 3, B353–B362
- [107] E. H. Lehmann, P. Boillat, G. Scherrer, G. Frei: Fuel cell studies with neutrons at the PSI's neutron imaging facilities, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 605 (2009) 1–2, 123–126
- [108] A. B. Geiger, A. Tsukada, E. Lehmann, P. Vontobel, A. Wokaun, G. G. Scherer: In situ investigation of two-phase flow patterns in flow fields of PEFC's using neutron radiography, *Fuel Cells*, 2 (2003) 92–98
- [109] E. H. Lehmann, P. Vontobel, N. Kardjilov: Hydrogen distribution measurements by neutrons, *Applied Radiation and Isotopes*, 61 (2004) 4, 503–509
- [110] D. Kramer, E. Lehmann, G. Frei, P. Vontobel, A. Wokaun, G. G. Scherer: An on-line study of fuel cell behavior by thermal neutrons, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 542 (2005) 1–3, 52–60
- [111] P. J. Duke: *Synchrotron Radiation: Production and Properties*, Oxford Series on Synchrotron Radiation, Band 3, Oxford University Press, Oxford, 2000
- [112] Komitee Forschung mit Synchrotronstrahlung: Broschüre Forschung mit Synchrotronstrahlung in Deutschland: Status und Perspektiven <http://sni-portal.uni-kiel.de/kfs/kfs/Dokumente/Broschuere.pdf>, Abrufdatum: 27.09.2010
- [113] Helmholtz-Zentrum Berlin: Wussten Sie schon?, [http://www.helmholtz-berlin.de/zentrum/grossgeraete/elektronenspeicherring/wussten-sie-schon\\_de.html](http://www.helmholtz-berlin.de/zentrum/grossgeraete/elektronenspeicherring/wussten-sie-schon_de.html), Abrufdatum: 27.09.2010
- [114] Helmholtz-Zentrum Berlin: Beschleunigerphysik für Anfänger, [http://www.helmholtz-berlin.de/media/media/angebote/arbeiten\\_lernen/lehrmaterialien/beschleunigerphysik/uebersicht\\_dt.pdf](http://www.helmholtz-berlin.de/media/media/angebote/arbeiten_lernen/lehrmaterialien/beschleunigerphysik/uebersicht_dt.pdf), Abrufdatum: 27.09.2010
- [115] Helmholtz-Zentrum Berlin: Elektronenspeicherring BESSY II, [http://www.helmholtz-berlin.de/zentrum/grossgeraete/elektronenspeicherring/index\\_de.html](http://www.helmholtz-berlin.de/zentrum/grossgeraete/elektronenspeicherring/index_de.html), Abrufdatum: 28.09.2010
- [116] A. Haibel, A. Rack, I. Manke, H. Riesemeier, J. Goebbels, G. Weidemann, J. Banhart: Synchrotron-Tomographie am BESSY, <http://www.alexanderrack.eu/postertalks/heidelberg25.pdf>, Abrufdatum: 27.09.2010
- [117] I. Manke, N. Kardjilov, A. Haibel, A. Rack, A. Hilger, M. Strobl, W. Treimer, S. Zabler, J. Banhart: Untersuchung industrieller Bauteile mit bildgebenden Verfahren, in: DGZfP-Berichtsband 94-CD, DGZfP-Jahrestagung, Rostock, 2.–4. Mai 2005, S. 1–11
- [118] Helmholtz-Zentrum Berlin: BAMline, [http://www.bessy.de/bit/upload/ID\\_02\\_2.pdf](http://www.bessy.de/bit/upload/ID_02_2.pdf), Abrufdatum: 28.09.2010

- [119] W. Görner, M. P. Hentschel, B. R. Müller, H. Riesemeier, M. Krumrey, G. Ulm, W. Diete, U. Klein, R. Frahm: BAMline: the first hard X-ray beamline at BESSY II, *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 467–468 (2001) 1, 703–706
- [120] A. Rack, S. Zabler, B. R. Müller, H. Riesemeier, G. Weidemann, A. Lange, J. Goebbels, M. Hentschel, W. Görner: High resolution synchrotron-based radiography and tomography using hard X-rays at the BAMline (BESSY II), *Nuclear Instruments and Methods in Physics Research Section A: Accelerators, Spectrometers, Detectors and Associated Equipment*, 586 (2008) 2, 327–344
- [121] I. Manke, C. Hartnig, M. Grünerbel, W. Lehnert, N. Kardjilov, A. Haibel, A. Hilger, J. Banhart, H. Riesemeier: Investigation of water evolution and transport in fuel cells with high resolution synchrotron x-ray radiography, *Applied Physics Letters*, 90 (2007) 174105, 1–3
- [122] C. Hartnig, I. Manke, R. Kuhn, S. Kleinau, J. Goebbels, J. Banhart: High-resolution in-plane investigation of the water evolution and transport in PEM fuel cells, *Journal of Power Sources*, 188 (2009) 2, 468–474
- [123] I. Manke, C. Hartnig, N. Kardjilov, H. Riesemeier, J. Goebbels, R. Kuhn, P. Kruger, J. Banhart: In situ Synchrotron X-ray Radiography Investigations of Water Transport in PEM Fuel Cells, *Fuel Cells*, 10 (2010) 1, 26–34
- [124] C. Hartnig, I. Manke, J. Schloesser, P. Krüger, R. Kuhn, H. Riesemeier, K. Wippermann, J. Banhart: High resolution synchrotron X-ray investigation of carbon dioxide evolution in operating direct methanol fuel cells, *Electrochemistry Communications*, 11 (2009) 8, 1559–1562
- [125] R. Kuhn, J. Scholta, P. Krüger, C. Hartnig, W. Lehnert, T. Arlt, I. Manke: Measuring device for synchrotron X-ray imaging and first results of high temperature polymer electrolyte membrane fuel cells, *Journal of Power Sources*, 196 (2011) 12, 5231–5239
- [126] M. Wilkinson, M. Blanco, E. Gu, J. J. Martin, D. P. Wilkinson, J. J. Zhang, H. Wang: In Situ Experimental Technique for Measurement of Temperature and Current Distribution in Proton Exchange Membrane Fuel Cells, *Electrochemical and Solid-State Letters*, 9 (2006) 11, A507–A511
- [127] S. Schönbauer: *Stromdichteverteilung im Polymerelektrolyt-Brennstoffzellenstapel*, Shaker Verlag, Aachen, 2010
- [128] K.-H. Hauer, R. Potthast, T. Wüster, D. Stolten: Magnetotomography – a new method for analysing fuel cell performance and quality, *Journal of Power Sources*, 143 (2005) 1–2, 67–74
- [129] K.-H. Hauer, R. Potthast, M. Wannert: Algorithms for magnetic tomography – on the role of a priori knowledge and constraints, *Inverse Problems*, 24 (2008) 045008, 1–18
- [130] R. Potthast, M. Wannert: Uniqueness of Current Reconstructions for Magnetic Tomography in Multilayer Devices, *SIAM Journal on Applied Mathematics*, 70 (2009) 2, 563–578
- [131] M. Wannert: *Stabile Algorithmen für die Magnetotomographie an Brennstoffzellen*, Schriften des Forschungszentrums Jülich: Reihe Energie & Umwelt, Band 64, Forschungszentrum Jülich, Zentralbibliothek, Jülich, 2010
- [132] J. Stumper, S. A. Campbell, D. P. Wilkinson, M. C. Johnson, M. Davis: In-situ methods for the determination of current distributions in PEM fuel cells, *Electrochimica Acta*, 43 (1998) 24, 3773–3783

- [133] S. J. C. Cleghorn, C. R. Derouin, M. S. Wilson, S. Gottesfeld: A printed circuit board approach to measuring current distribution in a fuel cell, *Journal of Applied Electrochemistry*, 28 (1998) 663–672
- [134] C. Wieser, A. Helmbold, E. Gülzow: A new technique for two-dimensional current distribution measurements in electrochemical cells, *Journal of Applied Electrochemistry*, 30 (2000) 7, 803–807
- [135] Eisenhuth: Datenblätter Sigracet-BPP, [http://www.eisenhuth.de/pdf/SIGRACET\\_Datenblaetter.pdf](http://www.eisenhuth.de/pdf/SIGRACET_Datenblaetter.pdf), Abrufdatum: 18.10.2010
- [136] T. Sanders: Messtechnik und Modellbildung für eine DMFC-Brennstoffzelle, Diplomarbeit, Institut für Stromrichtertechnik und Elektrische Antriebe, RWTH Aachen, Aachen, 2006
- [137] T. Baumhöfer: Ortsaufgelöste Messung und Modellierung von Impedanzspektren an Brennstoffzellen, Diplomarbeit, Institut für Stromrichtertechnik und Elektrische Antriebe, RWTH Aachen, Aachen, 2008
- [138] Maxim Integrated Products: Datenblatt DS18B20, <http://datasheets.maxim-ic.com/en/ds/DS18B20.pdf>, Abrufdatum: 17.11.2010
- [139] Freescale Semiconductor: Integrated Silicon Pressure Sensor, [http://www.freescale.com/files/sensors/doc/data\\_sheet/MPX5010.pdf](http://www.freescale.com/files/sensors/doc/data_sheet/MPX5010.pdf), Abrufdatum: 17.11.2010
- [140] N. Kardjilov, A. Hilger, M. Dawson, I. Manke, J. Banhart, M. Strobl, P. Böni: Neutron tomography using an elliptic focusing guide, *Journal of Applied Physics*, 108 (2010) 034905, 1–4
- [141] H. Kim, S.-J. Shin, Y.-G. Park, J. Song, H.-T. Kim: Determination of DMFC deterioration during long-term operation, *Journal of Power Sources*, 160 (2006) 1, 440–445
- [142] P. J. Mohr, B. N. Taylor, D. B. Newell: CODATA recommended values of the fundamental physical constants: 2006, *Journal of Physical and Chemical Reference Data*, 37 (2008) 1187–1284
- [143] H. D. Baehr: Thermodynamik: Grundlagen und technische Anwendungen, 12., neu bearbeitete und erweiterte Auflage, Springer, Berlin, 2005

## 9 Anhang

### 9.1 Abbildungsverzeichnis

Abbildung 2.1: Aufbau und Funktionsprinzip einer Direkt-Methanol-Brennstoffzelle .....	3
Abbildung 2.2: Schematische Darstellung einer Strom-Spannungs-Kurve .....	7
Abbildung 2.3: Bifunktionaler Modus einer Direkt-Methanol-Brennstoffzelle .....	10
Abbildung 2.4: Kontaktwinkel eines Tropfens auf verschiedenen Oberflächen .....	13
Abbildung 2.5: Flüssigkeit in einer Kanalkante .....	13
Abbildung 2.6: Elektrodenflächen mit identischem Verhältnis von Kanal- zu Stegfläche ....	16
Abbildung 2.7: Schaltbild eines Direkt-Methanol-Brennstoffzellensystems .....	17
Abbildung 2.8: Stoffmengen- und Energiebilanz eines Direkt-Methanol-Brennstoffzellensystems .....	18
Abbildung 3.1: Massenschwächungskoeffizienten für Neutronen- und Synchrotronstrahlung .....	24
Abbildung 3.2: Versuchsanordnung der Versuchsanlage CONRAD .....	27
Abbildung 3.3: Schematische Darstellung eines Zelldesigns für seitliche Blickrichtung .....	35
Abbildung 3.4: Kompensationsschaltung eines Messwiderstands .....	37
Abbildung 3.5: Widerstandsmodell zweier Segmente .....	38
Abbildung 3.6: Simulation der Stromdichteverteilung mit unkompenzierten 100-mΩ-Messwiderständen .....	40
Abbildung 3.7: Simulation der Stromdichteverteilung mit Äquipotentialfläche .....	41
Abbildung 3.8: Simulation der Stromdichteverteilung mit Äquipotentialfläche bei Variation der Eingangsstromdichten .....	42
Abbildung 3.9: Simulation der Stromdichteverteilung mit fehlerbehafteter Äquipotentialfläche .....	43
Abbildung 4.1: Aufbau einer Messzelle .....	45
Abbildung 4.2: Zeichnung einer Endplatte .....	46
Abbildung 4.3: Explosionszeichnung von Kleinkomponenten .....	47
Abbildung 4.4: Anordnung einer Platine mit 25 Segmenten für 42 mm × 42 mm Elektrodenfläche .....	47
Abbildung 4.5: Messzelle für 42 mm × 42 mm Elektrodenfläche mit Platine .....	48
Abbildung 4.6: Anoden-Strömungsverteiler für das Zelldesign QZ18F .....	48
Abbildung 4.7: Abdeckung des Ein- und Auslassbereichs von Strömungsverteilern mit Edelstahlplättchen .....	49
Abbildung 4.8: Kathoden-Strömungsverteiler für das Zelldesign QZ18F .....	50
Abbildung 4.9: Strömungsverteiler für das Zelldesign QZ18DMF .....	51

Abbildung 4.10: Platine für das Zelldesign QZ18SRF.....	51
Abbildung 4.11: Zelldesign QZ18SRF mit Befestigungshalterungen .....	52
Abbildung 4.12: Strömungsverteiler für das Zelldesign EZ12SRS.....	52
Abbildung 4.13: MEA mit Dichtungen und Platine für das Zelldesign EZ12SRS.....	53
Abbildung 4.14: Zelldesign EZ12SRS mit Befestigungshalterungen .....	53
Abbildung 4.15: Strömungsverteiler mit Geometrien des Stacks für das Zelldesign SZ315F	54
Abbildung 4.16: Platine für das Zelldesign SZ315F .....	54
Abbildung 4.17: Aufbau des Zelldesigns SZ315F .....	55
Abbildung 4.18: Kathoden-Strömungsverteiler mit Gitterstruktur für das Zelldesign SZ315F	55
Abbildung 4.19: Zeichnung der Anoden-Endplatte für das Zelldesign SZ315F .....	56
Abbildung 4.20: Zelldesign SZ315F .....	57
Abbildung 4.21: Strömungsverteiler für das Zelldesign IZ11S .....	57
Abbildung 4.22: Lochcodierte Markierungsplatte und Platine für das Zelldesign IZ11S .....	58
Abbildung 4.23: Zelldesign IZ11S mit Markierungsplatte und Befestigungshalterungen .....	58
Abbildung 4.24: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen von Gewebe und Vlies.....	60
Abbildung 4.25: Rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen verschiedener Oberflächen .	62
Abbildung 4.26: Kontaktwinkelmessungen an Graphitproben aus BBP 4 .....	62
Abbildung 4.27: Volatilität verschiedener Datenreihen .....	66
Abbildung 4.28: Unbearbeitetes Neutronenradiogramm.....	68
Abbildung 4.29: Filterung zur Reduktion der Störungen durch Gammastrahlung.....	69
Abbildung 4.30: Strahlnormierung eines Neutronenradiogramms .....	71
Abbildung 4.31: Trockennormierung eines Neutronenradiogramms.....	72
Abbildung 4.32: Unbearbeitetes Synchrotronradiogramm .....	74
Abbildung 4.33: Strahlnormierung eines Synchrotronradiogramms.....	74
Abbildung 4.34: Trockennormierung eines Synchrotronradiogramms .....	75
Abbildung 5.1: Wasserverteilung in den Kathodenkanälen verschiedener Strömungsverteilergeometrien .....	80
Abbildung 5.2: Flutungseffekt in der Gitterstruktur K18G.....	81
Abbildung 5.3: Leistungsdichte und Segmentstromdichten bei einem Flutungseffekt im Strömungsverteiler K18G .....	82
Abbildung 5.4: Flutung im Auslassbereich der Strömungsverteilergeometrie K18K1515 bei 150 mA/cm <sup>2</sup> .....	83
Abbildung 5.5: Flutung im Auslassbereich der Strömungsverteilergeometrie K18K1515 bei 300 mA/cm <sup>2</sup> .....	84
Abbildung 5.6: Bifunktionaler Modus bei Variation der Strömungsverteilergeometrie .....	84
Abbildung 5.7: Membran-Elektroden-Einheiten mit vertikal geteilter Elektrode .....	85

Abbildung 5.8: Einfluss von Polytetrafluorethen im Anodengewebe .....	86
Abbildung 5.9: Einfluss von Polytetrafluorethen im Kathodengewebe .....	86
Abbildung 5.10: Einfluss von Polytetrafluorethen im Kathodengewebe bei 150 mA/cm <sup>2</sup> .....	88
Abbildung 5.11: Einfluss von Polytetrafluorethen im Kathodengewebe bei 300 mA/cm <sup>2</sup> .....	89
Abbildung 5.12: Einfluss der Oberflächeneigenschaften im Strömungsverteiler K18G bei konstanter Luftzahl .....	90
Abbildung 5.13: Zeitabhängigkeit der Segmentstromdichten bei hydrophoben Kanaloberflächen im Strömungsverteiler K18G .....	91
Abbildung 5.14: Einfluss der Oberflächeneigenschaften im Strömungsverteiler K18G bei konstantem Luftmengenstrom .....	92
Abbildung 5.15: Strahlprofil bei Aufweitung der Neutronenstrahlung .....	93
Abbildung 5.16: Einfluss der Oberflächeneigenschaften im Zelldesign SZ315F .....	94
Abbildung 5.17: Einfluss hydrophober Oberflächeneigenschaften im Strömungsverteiler K315K15 .....	95
Abbildung 5.18: Bifunktionaler Modus bei halbseitig hydrophoben Oberflächen im Strömungsverteiler K315K15 .....	95
Abbildung 5.19: Einfluss hydrophober und hydrophiler Oberflächeneigenschaften im Strömungsverteiler K315K15 .....	96
Abbildung 5.20: Bifunktionaler Modus bei halbseitig hydrophilen Oberflächen im Strömungsverteiler K315K15 .....	96
Abbildung 5.21: Einfluss hydrophober Oberflächeneigenschaften im Strömungsverteiler K315G10 .....	97
Abbildung 5.22: Einfluss hydrophiler Oberflächeneigenschaften im Strömungsverteiler K315G10 .....	98
Abbildung 5.23: Strahlnormiertes Radiogramm einer Messzelle des Designs IZ11S .....	99
Abbildung 5.24: Einfluss der Oberflächeneigenschaften auf den Wasseraustrag im Zelldesign IZ11S .....	100
Abbildung 5.25: Einfluss der Kathodengewebsstruktur auf die Tropfenbildung .....	102
Abbildung 5.26: Einfluss der Oberflächeneigenschaften auf das Betriebsverhalten im Zelldesign IZ11S .....	102
Abbildung 5.27: Wasserverteilung in der Strömungsverteilergeometrie K11G .....	104
Abbildung 5.28: Betriebsverhalten von Messzellen der Designs QZ18SRF und EZ12SRS	105
Abbildung 5.29: Unbearbeitetes Synchrotronradiogramm einer Messzelle des Designs QZ18SRF .....	106
Abbildung 5.30: Helligkeitswerte der drei Kathodenkanalausschnitte aus Abbildung 5.29 in normiertem Zustand .....	106
Abbildung 5.31: Wasserverteilung des linken Kathodenkanalausschnitts aus Abbildung 5.29 .....	110
Abbildung 5.32: Wasserverteilung des mittleren Kathodenkanalausschnitts aus Abbildung 5.29 .....	111

Abbildung 5.33: Wasserverteilung des rechten Kathodenkanalausschnitts aus Abbildung 5.29 .....	112
Abbildung 5.34: Wasserverteilung der unteren Aussparung des Zelldesigns EZ12SRS.....	114
Abbildung 5.35: Korrelation der Druckdifferenz und der Wasserdicke im Zelldesign EZ12SRS .....	115
Abbildung 5.36: Einfluss der Strömungsverteilergeometrie im Zelldesign QZ18F.....	117
Abbildung 5.37: Betriebsverhalten der Strömungsverteiler K18ES und K18K1004.....	118
Abbildung 5.38: Einfluss der Kanaltiefe im Zelldesign QZ18F .....	119
Abbildung 5.39: Einfluss der Kanaltiefe im Zelldesign SZ315F .....	120
Abbildung 5.40: Einfluss der Luftzahl im Strömungsverteiler K315K055 .....	121
Abbildung 5.41: Betriebsverhalten in Abhängigkeit von den Kanaltiefen im Zelldesign SZ315F bei der Luftzahl 4 .....	122
Abbildung 5.42: Betriebsverhalten in Abhängigkeit von den Kanaltiefen im Zelldesign SZ315F bei der Luftzahl 2 .....	123
Abbildung 5.43: Erstexperiment zum Einfluss von Polytetrafluorethen im Elektrodengewebe .....	124
Abbildung 5.44: Wiederholungsexperiment zum Einfluss von Polytetrafluorethen im Elektrodengewebe .....	125
Abbildung 5.45: Erstexperiment zum Einfluss des Substrats und der mikroporösen Schicht .....	127
Abbildung 5.46: Wiederholungsexperiment zum Einfluss des Substrats und der mikroporösen Schicht .....	128
Abbildung 5.47: Einfluss der Oberflächeneigenschaften des Strömungsverteilers K18K1504 .....	129
Abbildung 5.48: Betriebsverhalten des Strömungsverteilers K18K1504 in Abhängigkeit von den Oberflächeneigenschaften.....	130
Abbildung 5.49: Stromdichteverteilung des Strömungsverteilers K18K1504 in Abhängigkeit von den Oberflächeneigenschaften.....	130
Abbildung 5.50: Einfluss der Oberflächeneigenschaften im Strömungsverteiler K18G .....	131
Abbildung 5.51: Betriebsverhalten des Strömungsverteilers K18G in Abhängigkeit von den Oberflächeneigenschaften.....	132
Abbildung 5.52: Einfluss der Oberflächeneigenschaften des Strömungsverteilers K315K15 .....	133
Abbildung 5.53: Betriebsverhalten des Strömungsverteilers K315K15 in Abhängigkeit von der Stromdichte .....	134
Abbildung 5.54: Stromdichte- und Temperaturverteilung des Strömungsverteilers K315K15 in Abhängigkeit von der Stromdichte .....	135
Abbildung 5.55: Betriebsverhalten des Strömungsverteilers K315K15 in Abhängigkeit von den Oberflächeneigenschaften im Erstexperiment .....	135

Abbildung 5.56: Betriebsverhalten des Strömungsverteilers K315K15 in Abhängigkeit von den Oberflächeneigenschaften im Wiederholungsexperiment .....	136
Abbildung 5.57: Einfluss der Oberflächeneigenschaften des Strömungsverteilers K315G10 .....	137
Abbildung 5.58: Betriebsverhalten des Strömungsverteilers K315G10 in Abhängigkeit von der Stromdichte .....	138
Abbildung 5.59: Stromdichte- und Temperaturverteilung des Strömungsverteilers K315G10 in Abhängigkeit von der Stromdichte .....	138
Abbildung 5.60: Betriebsverhalten des Strömungsverteilers K315G10 in Abhängigkeit von den Oberflächeneigenschaften bei der Luftzahl 4 .....	139
Abbildung 5.61: Stromdichte- und Temperaturverteilung des Strömungsverteilers K315G10 in Abhängigkeit von den Oberflächeneigenschaften bei der Luftzahl 4 .....	139
Abbildung 5.62: Betriebsverhalten des Strömungsverteilers K315G10 in Abhängigkeit von den Oberflächeneigenschaften bei der Luftzahl 2 .....	140
Abbildung 5.63: Stromdichte- und Temperaturverteilung des Strömungsverteilers K315G10 in Abhängigkeit von den Oberflächeneigenschaften bei der Luftzahl 2 .....	140
Abbildung 5.64: Einfluss hydrophiler Oberflächeneigenschaften des Strömungsverteilers K315G10 auf die Stromdichteverteilung bei der Luftzahl 2 .....	141
Abbildung 5.65: Einfluss der Oberflächeneigenschaften des Strömungsverteilers K315G15 .....	142
Abbildung 5.66: Betriebsverhalten des Strömungsverteilers K315G15 in Abhängigkeit von der Stromdichte .....	143
Abbildung 5.67: Stromdichte- und Temperaturverteilung des Strömungsverteilers K315G15 in Abhängigkeit von der Stromdichte .....	143
Abbildung 5.68: Betriebsverhalten des Strömungsverteilers K315G15 in Abhängigkeit von den Oberflächeneigenschaften bei der Luftzahl 4 .....	144
Abbildung 5.69: Stromdichte- und Temperaturverteilung des Strömungsverteilers K315G15 in Abhängigkeit von den Oberflächeneigenschaften bei der Luftzahl 4 .....	144
Abbildung 5.70: Betriebsverhalten des Strömungsverteilers K315G15 in Abhängigkeit von den Oberflächeneigenschaften bei der Luftzahl 2 .....	145
Abbildung 5.71: Stromdichte- und Temperaturverteilung des Strömungsverteilers K315G15 in Abhängigkeit von den Oberflächeneigenschaften bei der Luftzahl 2 .....	145
Abbildung 5.72: Betriebsverhalten des Horizontalkommissionierer-Stacks bei Reduktion der Luftzahl .....	147
Abbildung 6.1: Einfluss der fehlerbehafteten Äquipotentialfläche des EISmeters auf die Stromdichteverteilung .....	151
Abbildung 6.2: Einfluss der fehlerbehafteten Äquipotentialfläche des EIScells im Zustand 2 auf die Stromdichteverteilung .....	152
Abbildung 6.3: Einfluss der fehlerbehafteten Äquipotentialfläche des EIScells im Zustand 3 auf die Stromdichteverteilung .....	153



## 9.2 Tabellenverzeichnis

Tabelle 2.1:	Thermoneutrale Spannung, reversible Spannung und thermodynamischer Wirkungsgrad .....	7
Tabelle 2.2:	Zellspannung, Spannungs- und Zellwirkungsgrad in Abhängigkeit von der Stromdichte .....	8
Tabelle 4.1:	Kontaktwinkel an Proben aus BBP 4 und Sigraflex .....	63
Tabelle 5.1:	Messwerte des Strömungsverteilers K18G in Abhängigkeit von den Oberflächeneigenschaften .....	93
Tabelle 5.2:	Druckdifferenz des Strömungsverteilers K11K in Abhängigkeit von den Oberflächeneigenschaften .....	103
Tabelle 9.1:	Werte physikalischer und chemischer Konstanten .....	184
Tabelle 9.2:	Thermodynamische Daten im Standardzustand.....	184
Tabelle 9.3:	Zelldesigns.....	185
Tabelle 9.4:	Strömungsverteilergeometrien.....	186
Tabelle 9.5:	Verzeichnis der Anoden.....	189
Tabelle 9.6:	Verzeichnis der Kathoden.....	191
Tabelle 9.7:	Messwerttabelle zum Einfluss der Strömungsverteilergeometrie .....	193
Tabelle 9.8:	Messwerttabelle zum Einfluss der Kanaltiefe im Zelldesign QZ18F .....	196
Tabelle 9.9:	Messwerttabelle zum Einfluss der Kanaltiefe im Zelldesign SZ315F .....	198
Tabelle 9.10:	Messwerttabelle zum Einfluss von Polytetrafluorethen im Elektrodengewebe .....	204
Tabelle 9.11:	Messwerttabelle zum Einfluss des Substrats und der mikroporösen Schicht.....	207
Tabelle 9.12:	Messwerttabelle zum Einfluss der Oberflächeneigenschaften im Zelldesign QZ18F .....	210
Tabelle 9.13:	Messwerttabelle zum Einfluss der Oberflächeneigenschaften im Zelldesign SZ315F .....	213

### 9.3 Verzeichnis der Akronyme und Formelzeichen

#### 9.3.1 Akronyme

AG	Anodengewebe
ALS	Advanced Light Source
BAM	Bundesanstalt für Materialforschung und -prüfung
BER II	Berliner Experimentier-Reaktor II
BESSY	Berliner Elektronenspeicherring-Gesellschaft für Synchrotronstrahlung
BRR	Budapest Research Reactor
CCD	Charge-coupled device
CL	Katalysatorschicht (catalyst layer)
CONRAD	Cold neutron radiography
DC	Gleichstrom (direct current)
DMFC	Direkt-Methanol-Brennstoffzelle (direct methanol fuel cell)
E	Ordinalzahl der Einzelmessung je Stromdichte und Luftzahl
EE	Erstexperiment
EIS	Elektrochemische Impedanzspektroskopie
ESRF	European Synchrotron Radiation Facility
Gadox	Gadoliniumoxisulfid
GDL	Diffusionsschicht (gas diffusion layer)
HANARO	High-flux Advanced Neutron Application Reactor
IEF-3	Institut für Energieforschung 3
ISEA	Institut für Stromrichtertechnik und Elektrische Antriebe
JRR-3M	Japan Research Reactor 3 Modified
KG	Kathodengewebe
M	Messmethode
MEA	Membran-Elektroden-Einheit (membrane electrode assembly)
MPL	Mikroporöse Schicht (microporous layer)
N	Vorkommen negativer Segmentstromdichten
NCNR	NIST Center for Neutron Research
NIST	National Institute of Standards and Technology
NR	Neutronenradiographie
O	Ordinalzahl zur Kennzeichnung der Messreihenfolge
OAB	Oberfläche behandelt mit nanostatic Autoglas Antibeschlag
OHS	Oberfläche behandelt mit Nano Holz & Stein Versiegelung
OKF	Oberfläche behandelt mit KLINGERflon-Spray
OPAL	Open Pool Australian Light-Water Reactor
OS	Ortsaufgelöste Stromdichtemessung
OU	Unbehandelte Oberfläche
PEFC	Polymer-Elektrolyt-Brennstoffzelle (polymer electrolyte fuel cell)
PEM	Protonen-Austausch-Membran (proton exchange membrane)
PTFE	Polytetrafluorethen
PVDF	Polyvinylidenfluorid
RHF	Réacteur à haut flux
RWTH	Rheinisch-Westfälische Technische Hochschule Aachen
SINQ	Spallationneutronenquelle
SNS	Spallation Neutron Source

SPRing-8	Super Photon Ring – 8 GeV
SR	Synchrotronradiographie
VBA	Programmiersprache Visual Basic for Applications
WE	Wiederholungsexperiment

### 9.3.2 Lateinisch

$a$	Aktivität	[–]
$A$	quadratische Matrix eines Gleichungssystems	[–]
$A$	Fläche	[cm <sup>2</sup> ]
$A_E$	Elektrodenfläche	[cm <sup>2</sup> ]
$A_K$	Kanalquerschnitt	[mm <sup>2</sup> ]
$A_{K,ges}$	Summe aller Kanalquerschnitte	[mm <sup>2</sup> ]
$A_i$	Segmentgrundfläche	[mm <sup>2</sup> ]
$A_q$	gemeinsame Grenzfläche zweier Segmente	[mm <sup>2</sup> ]
$b$	Spaltenvektor eines Gleichungssystems	[–]
$b_K$	Kanalbreite	[mm]
$b_S$	Kantenlänge der Segmentgrundfläche	[mm]
$B$	Brillanz	[1/(m <sup>3</sup> ·s·sr)]
$c$	Stoffmengenkonzentration	[mol/l]
$d$	Dicke	[mm]
$d_h$	hydraulischer Durchmesser	[mm <sup>2</sup> ]
$d_m$	Massendicke	[g/cm <sup>2</sup> ]
$d_T$	Tropfendurchmesser	[mm]
$d_W$	Wasserdicke	[mm]
$\Delta d_W$	Änderung der Wasserdicke	[mm]
$D$	Blendendurchmesser	[mm]
$E$	Energie	[eV]
$F_K$	Kanalflächenverhältnis	[%]
$F_W$	Widerstandskraft	[N]
$G$	molare Gibbs-Energie	[kJ/mol]
$h$	molare Enthalpie	[kJ/mol]
$h_K$	Kanaltiefe	[mm]
$h_S$	Segmenthöhe	[mm]
$H$	molare Enthalpie	[kJ/mol]
$\dot{H}$	Enthalpiestrom	[W]
$H^{f,0}$	molare Standard-Bildungsenthalpie	[kJ/mol]
$i$	Anzahl der Kennzahlen	[–]
$I$	Stromstärke	[A]
$I$	Intensität der transmittierten Strahlung	[1/cm <sup>2</sup> ·s]
$I_0$	Intensität der einfallenden Strahlung	[1/cm <sup>2</sup> ·s]
$j$	Stromdichte	[mA/cm <sup>2</sup> ]
$k$	Laufvariable	[–]
$l$	Abstand zwischen Messzelle und Szintillator	[cm]
$l_K$	Kanallänge	[mm]
$L$	Abstand zwischen Blende und Messzelle	[m]
$L$	Dimensionssymbol der Länge	[–]
$m$	Laufvariable	[–]

### 9.3 Verzeichnis der Akronyme und Formelzeichen

$m$	Masse	[kg]
$M$	Dimensionssymbol der Masse	[-]
$n$	Anzahl der Einflussgrößen	[-]
$n$	Stoffmenge	[mol]
$\dot{n}$	Stoffmengenstrom	[mol/s]
$N$	Anzahl der Photonen	[-]
$p$	Druck	[mbar]
$p$	Impuls	[kg·m/s]
$p_w$	Partialdruck von Wasser	[mbar]
$p_{sW}$	Sättigungsdampfdruck von Wasser	[mbar]
$\overline{\Delta p}$	durchschnittliche Druckdifferenz	[mbar]
$\Delta(\Delta p)$	Änderung der Druckdifferenz	[mbar]
$\overline{\Delta(\Delta p)}$	durchschnittliche Änderung der Druckdifferenz	[mbar]
$P$	Leistung	[W]
$P$	Leistungsdichte	[mW/cm <sup>2</sup> ]
$\overline{P}$	durchschnittliche Leistungsdichte	[mW/cm <sup>2</sup> ]
$\overline{\Delta P}$	durchschnittliche Änderung der Leistungsdichte	[mW/cm <sup>2</sup> ]
$P_t$	technische Leistung	[W]
$q$	Ladung	[C]
$Q$	Ladung	[C]
$\dot{Q}$	Wärmestrom	[W]
$r$	Anzahl der Grunddimensionen	[-]
$R$	Krümmungsradius	[m]
$R$	Widerstand	[mΩ]
$Re$	Reynolds-Zahl	[-]
$S$	molare Entropie	[J/(mol·K)]
$S_{\Delta P}$	Volatilität der Leistungsdichte	[mW/cm <sup>2</sup> ]
$S_{\Delta(\Delta p)}$	Volatilität der Druckdifferenz	[mbar]
$St$	Stokes-Zahl	[-]
$t$	Zeit	[s]
$T$	Dimensionssymbol der Zeit	[-]
$T$	Temperatur	[K]
$U$	Energie in Form von Strahlung	[J]
$U$	Spannung	[V]
$U_K$	Umfang des Kanalquerschnitts	[mm]
$U_B^0$	Brennwertspannung	[V]
$U_{ges}$	Gesamtzellspannung	[V]
$U_H^0$	Heizwertspannung	[V]
$U_N$	Nernstspannung	[V]
$U_o$	offene Zellspannung	[V]
$U_{rev}^0$	reversible Zellspannung	[V]
$U_R$	Spannung über dem Messwiderstand	[V]
$U_{th}^0$	thermoneutrale Spannung	[V]
$U_T$	Spannung über dem Transistor	[V]
$U_V$	Versorgungsspannung	[V]
$v$	Geschwindigkeit	[mm/s]
$\dot{V}$	Volumenstrom	[ml/min]

$W$	Arbeit	[J]
$x$	Lösungsvektor eines Gleichungssystems	[–]
$x$	Massenanteil	[–]
$z$	Anzahl der Elektronen je Formeleinheit	[–]
$Z$	Ordnungszahl	[–]

### 9.3.3 Griechisch

$\alpha$	Hälfte eines Kanalkantenwinkels	[°]
$\gamma$	Gammastrahlung	[–]
$\gamma$	Lorentz-Faktor	[–]
$\Delta$	Differenz	[–]
$\eta$	dynamische Viskosität	[kg/(m·s)]
$\eta_s$	Systemwirkungsgrad	[%]
$\eta_{th}$	thermodynamischer Wirkungsgrad	[%]
$\eta_U$	Spannungswirkungsgrad	[%]
$\eta_Z$	Zellwirkungsgrad	[%]
$\theta$	Kontaktwinkel	[°]
$\lambda$	Stöchiometrischer Faktor	[–]
$\Delta\lambda$	spektrale Bandbreite	[Å]
$\lambda$	Wellenlänge	[Å]
$\mu$	linearer Schwächungskoeffizient	[1/cm]
$\mu_m$	Massenschwächungskoeffizient	[cm <sup>2</sup> /g]
$\Pi$	dimensionslose Kennzahl	[–]
$\rho$	Dichte	[kg/m <sup>3</sup> ]
$\rho$	spezifischer Widerstand	[μΩ·m]
$\varphi$	relative Feuchtigkeit	[–]
$\Omega$	Raumwinkel	[sr]

### 9.3.4 Hochgestellte Indizes

0	bei Standardbedingungen
*	dimensionslos

### 9.3.5 Tiefgestellte Indizes

aus	austretend
ein	eintretend
g	gasförmig
g	unter der Annahme gasförmigen Produktwassers
G	Abgas
$i$	Anzahl der Kennzahlen
$i$	Laufvariable
$k$	Laufvariable
l	flüssig
l	unter der Annahme flüssigen Produktwassers
l	senkrecht zur Plattenebene
L	Luft

<i>m</i>	Laufvariable
max	maximal
M	Methanol
<i>n</i>	Anzahl der Einflussgrößen
<i>n</i>	Laufvariable
o	offen
OAB	Oberfläche behandelt mit nanostatic Autoglas Antibeschlag
OHS	Oberfläche behandelt mit Nano Holz & Stein Versiegelung
OKF	Oberfläche behandelt mit KLINGERflon-Spray
OU	unbehandelte Oberfläche
q	in Plattenebene
R	Reaktion
stöch	stöchiometrisch
Z	Zelle

### 9.4 Konstanten und Stoffwerte

Tabelle 9.1: Werte physikalischer und chemischer Konstanten [142]

Konstante	Symbol	Numerischer Wert	Einheit
Elementarladung	$e$	$1,602\,176\,487(40) \cdot 10^{-19}$	C
Avogadro-Konstante	$N_A$	$6,022\,141\,79(30) \cdot 10^{23}$	1/mol
Faraday-Konstante	$F$	96 485,3399(24)	C/mol
Molare Gaskonstante	$R$	8,314 472(15)	J/(mol·K)
Boltzmann-Konstante	$k$	$1,380\,6504(24) \cdot 10^{-23}$	J/K
Planck'sches Wirkungsquantum	$h$	$6,626\,068\,96(33) \cdot 10^{-34}$	J·s
Elektrische Feldkonstante	$\varepsilon_0$	$8,854\,187\,817 \dots \cdot 10^{-12}$	F/m
Lichtgeschwindigkeit im Vakuum	$c$	299 792 458	m/s
Elektronenmasse	$m_e$	$9,109\,382\,15(45) \cdot 10^{-31}$	kg
Neutronenmasse	$m_n$	$1,674\,927\,211(84) \cdot 10^{-27}$	kg
Protonenmasse	$m_p$	$1,672\,621\,637\,(83) \cdot 10^{-27}$	kg



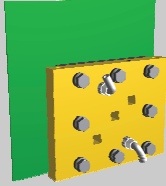
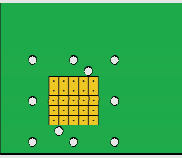
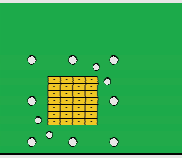
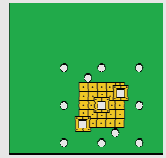



Tabelle 9.2: Thermodynamische Daten im Standardzustand ( $T^0 = 298,15\text{ K}$ ,  $p^0 = 1\text{ bar}$ ) [143]

Stoff	Zustand	$H^{f,0}$ [kJ/mol]	$S^0$ [J/(mol K)]	$G^0$ [kJ/mol]
O <sub>2</sub>	gasförmig	0,00	205,15	-61,17
H <sub>2</sub>	gasförmig	0,00	130,68	-38,96
H <sub>2</sub> O	flüssig	-285,84	69,93	-306,69
H <sub>2</sub> O	gasförmig	-241,83	188,84	-298,13
CO <sub>2</sub>	gasförmig	-393,51	213,79	-457,25
CH <sub>3</sub> OH	flüssig	-239,45	126,61	-277,20

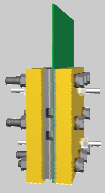
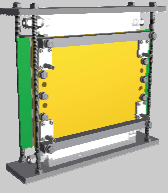

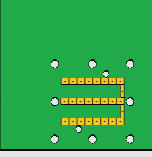
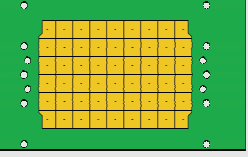


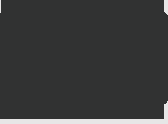

## 9.5 Zelldesigns

Tabelle 9.3: Zelldesigns;

OS: ortsaufgelöste Stromdichtemessung, NR: Neutronenradiographie, SR: Synchrotronradiographie

Zelldesign			
	QZ18F	QZ18DMF	QZ18SRF
Platinendesign			
Elektrodenfläche			
	17,64 cm <sup>2</sup>	17,64 cm <sup>2</sup>	17,64 cm <sup>2</sup>
Messmethode	OS, NR	OS, NR	OS, SR
Blickrichtung	frontal	frontal	frontal

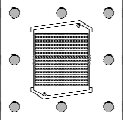
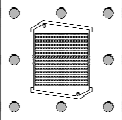
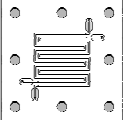
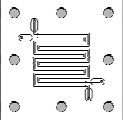
Zelldesign			
	EZ12SRS	SZ315F	IZ11S
Platinendesign			
Elektrodenfläche			
	12,17 cm <sup>2</sup>	314,75 cm <sup>2</sup>	10,57 cm <sup>2</sup>
Messmethode	OS, SR	OS, NR	OS, NR
Blickrichtung	seitlich	frontal	seitlich



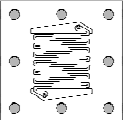
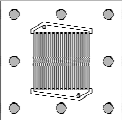
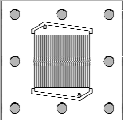
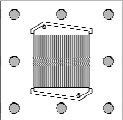
## 9.6 Strömungsverteilergeometrien

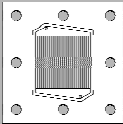
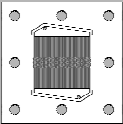
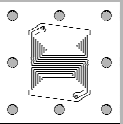
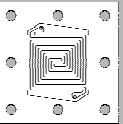
Tabelle 9.4: Strömungsverteilergeometrien;

$A_E$ : Elektrodenfläche, M: Messmethode, OS: orts aufgelöste Stromdichtemessung, NR: Neutronenradiographie, SR: Synchrotronradiographie,  $b_S$ : Stegbreite,  $b_K$ : Kanalbreite,  $h_K$ : Kanalhöhe,  $l_K$ : Kanallänge,  $A_{K,ges}$ : Summe aller Kanalquerschnitte,  $F_K$ : Kanalfächenverhältnis,  $v$ : Strömungsgeschwindigkeit

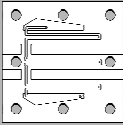
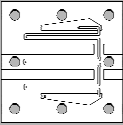
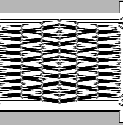
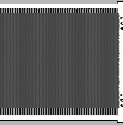
Strömungs- verteiler				
	A18G	K18G	A18DM	K18DM
$A_E$ [cm <sup>2</sup> ]	17,64	17,64	17,64	17,64
M [-]	OS, NR	OS, NR	OS, NR	OS, NR
$b_S$ [mm]	1,0	1,0	2,0	2,0
$b_K$ [mm]	1,0	1,0	1,0	1,0
$h_K$ [mm]	1,0	1,0	1,0	1,0
$l_K$ [mm]	41	41	301	301
$A_{K,ges}$ [mm <sup>2</sup> ]	21,8–41,8	21,8–41,8	2,0	2,0
$F_K$ [%]	72,6	72,6	34,1	34,1
$v$ [mm/s]	0,44–0,84	78–149	9,14	1623

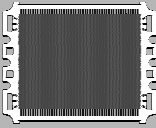
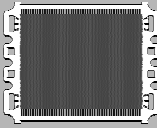
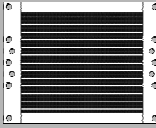
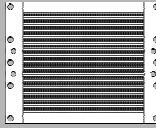
  

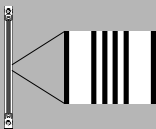
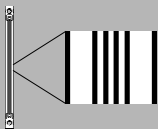
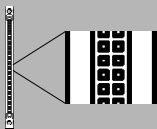
Strömungs- verteiler				
	A18K	K18K1515	K18K1508	K18K1506
$A_E$ [cm <sup>2</sup> ]	17,64	17,64	17,64	17,64
M [-]	OS, NR, SR	OS, NR	OS	OS
$b_S$ [mm]	1,0–2,5	1,5	1,5	1,5
$b_K$ [mm]	1,5	1,5	1,5	1,5
$h_K$ [mm]	1,5	1,5	0,8	0,6
$l_K$ [mm]	546	41	39	39
$A_{K,ges}$ [mm <sup>2</sup> ]	2,25	31,5	16,8	12,6
$F_K$ [%]	46,2	48,8	51,0	51,0
$v$ [mm/s]	8,13	103	193	258

Strömungs- verteiler				
	K18K1504	K18K1004	K18DS	K18ES
$A_E$ [cm <sup>2</sup> ]	17,64	17,64	17,64	17,64
M [-]	OS, SR	OS	OS	OS
$b_S$ [mm]	1,5	1,0	1,54	1,9
$b_K$ [mm]	1,5	1,0	1,5	2,0
$h_K$ [mm]	0,4	0,4	1,5	1,5
$l_K$ [mm]	39	39	298	470
$A_{K,ges}$ [mm <sup>2</sup> ]	8,4	8,4	4,5	3,0
$F_K$ [%]	51,0	51,1	50,6	53,3
$v$ [mm/s]	386	386	721	1082

Strömungs- verteiler				
	A12	K12	A315	K315K15
$A_E$ [cm <sup>2</sup> ]	12,17	12,17	314,75	314,75
M [-]	OS, SR	OS, SR	OS, NR	OS, NR
$b_S$ [mm]	1,5	1,5	1,0–2,3	1,5
$b_K$ [mm]	1,5	1,5	1,5	1,5
$h_K$ [mm]	1,5	1,5	1,5	1,5
$l_K$ [mm]	371	371	1523–1596	151
$A_{K,ges}$ [mm <sup>2</sup> ]	2,25	2,25	13,5	157,5
$F_K$ [%]	45,6	45,6	44,6	49,9
$v$ [mm/s]	5,60	995	24,16	368

Strömungs- verteiler					
		K315K10	K315K055	K315G10	K315G15
$A_E$	[cm <sup>2</sup> ]	314,75	314,75	314,75	314,75
M	[–]	OS	OS	OS, NR	OS
$b_S$	[mm]	1,5	1,5	1,0	1,5
$b_K$	[mm]	1,5	1,5	1,0	1,5
$h_K$	[mm]	1,0	0,55	1,0	1,5
$l_K$	[mm]	151	151	151	151
$A_{K,ges}$	[mm <sup>2</sup> ]	105,0	57,75	105,0–209,0	157,5–312,75
$F_K$	[%]	49,9	49,9	74,4	74,3
$v$	[mm/s]	552	1003	277–552	185–368

Strömungs- verteiler				
		A11	K11K	K11G
$A_E$	[cm <sup>2</sup> ]	10,57	10,57	10,57
M	[–]	OS, NR	OS, NR	OS, NR
$b_S$	[mm]	1,5	1,5	1,0
$b_K$	[mm]	1,5	1,5	1,0
$h_K$	[mm]	1,5	1,5	1,0
$l_K$	[mm]	149	149	149
$A_{K,ges}$	[mm <sup>2</sup> ]	4,5	4,5	3,0–5,0
$F_K$	[%]	42,3	42,3	56,5
$v$	[mm/s]	2,43	432	389–648

Zur Berechnung der Strömungsgeschwindigkeiten bei Standardbedingungen werden eine durchschnittliche Stromdichte von 150 mA/cm<sup>2</sup> sowie Stöchiometriefaktoren für Luft und Methanol von 4 angenommen. Druckverluste bleiben ebenso unberücksichtigt wie eine Verengung des Kanalquerschnitts durch Verformungen, das Eindringen der Diffusionsschicht in den Kanal und eine Änderung der Eduktstoffmengenströme über der Elektrodenfläche.

## 9.7 Membran-Elektroden-Einheiten

Die Tabellen 9.5 und 9.6 enthalten Informationen über die Anoden und Kathoden der verwendeten MEAs. Bei den MEAs 3, 31 und 33 dient Kohlenstoffvlies als Substrat, bei allen übrigen Kohlenstoffgewebe. Als Katalysatormaterial wird bei allen Anoden HiSPEC 12100 der Firma Johnson Matthey eingesetzt. Bei den Kathoden der MEAs 1 bis 4 wird HiSPEC 9100 benutzt, bei allen übrigen HiSPEC 13100.

Tabelle 9.5: Verzeichnis der Anoden; Chargeninformation: a: Die Hydrophobierung des Substrats erfolgt, falls vorhanden, mit dem Deskcoater, der Auftrag der Schichten erfolgt manuell; b: Die Hydrophobierung des Substrats und der Auftrag der Schichten erfolgen mit dem Deskcoater; c: Die Hydrophobierung des Substrats und der Auftrag der mikroporösen Schicht erfolgen mit dem Deskcoater, der Auftrag der Katalysatorschicht erfolgt mit dem Linecoater; d: Das Ausgangsmaterial ist bereits hydrophobiert, der Auftrag der Schichten erfolgt mit dem Deskcoater; e: Die Hydrophobierung des Substrats und der Auftrag der Schichten erfolgen mit dem Linecoater.

MEA	Charge	Substrat	Mikroporöse Schicht		Katalysatorschicht		Übersprühen
		PTFE [mg/cm <sup>2</sup> ]	Kohlenstoff	PTFE [mg/cm <sup>2</sup> ]	Edelmetall [mg/cm <sup>2</sup> ]	Nafion [mg/cm <sup>2</sup> ]	Nafion [mg/cm <sup>2</sup> ]
1	1, a	0,80	vorhanden		2,08	0,95	1,09
	2, a	0,00	vorhanden		2,28	1,05	1,04
2	1, a	0,80	vorhanden		2,08	0,95	1,09
	2, a	0,00	vorhanden		2,28	1,05	1,04
3	3, a	vorhanden	nicht vorhanden		2,97	1,69	1,04
	4, a	0,00	nicht vorhanden		3,05	1,74	0,84
4	5, b	0,72	2,04	1,36	2,26	1,10	0,91
5	6, b	0,94	1,66	1,10	2,43	1,12	1,46
6	6, b	0,94	1,66	1,10	2,43	1,12	1,46
7	7, c	0,58	2,16	1,44	1,82	1,21	0,84
8	7, c	0,58	2,16	1,44	1,88	1,21	0,82
9	8, b	0,58	2,16	1,44	2,52	0,98	1,22
10	7, c	0,58	2,16	1,44	1,97	1,21	0,91
11	6, b	0,94	1,66	1,10	2,65	1,05	1,46
12	6, b	0,94	1,66	1,10	2,65	1,05	1,46
13	6, b	0,94	1,66	1,10	2,65	1,05	1,46
14	6, b	0,94	1,66	1,10	2,65	1,05	1,46
15	6, b	0,94	1,66	1,10	2,65	1,05	1,46
16	6, b	0,94	1,66	1,10	2,60	1,12	1,46
17	6, b	0,94	1,66	1,10	2,64	1,05	1,17
18	6, b	0,94	1,66	1,10	2,65	1,05	1,46
19	9, e	0,66	2,80	1,90	1,95	1,06	0,92
20	9, e	0,66	2,80	1,90	2,05	1,06	1,00
21	9, e	0,66	2,80	1,90	2,05	1,06	1,08

MEA	Charge	Substrat PTFE [mg/cm <sup>2</sup> ]	Mikroporöse Schicht Kohlenstoff    PTFE [mg/cm <sup>2</sup> ]		Katalysatorschicht Edelmetall    Nafion [mg/cm <sup>2</sup> ]		Übersprühen Nafion [mg/cm <sup>2</sup> ]
22	10, e	0,47	2,28	1,52	2,56	1,25	1,03
23	10, e	0,47	2,28	1,52	2,45	1,25	1,24
24	10, e	0,47	2,28	1,52	2,45	1,25	1,16
25	7, c	0,58	2,16	1,44	1,97	1,21	0,96
26	11, a	0,00	3,45	2,29	2,12	1,21	1,02
27	7, c	0,58	2,16	1,44	1,97	1,21	0,96
28	7, c	0,58	2,16	1,44	1,97	1,21	0,96
29	11, a	0,00	3,45	2,29	2,12	1,21	1,02
30	7, c	0,58	2,16	1,44	1,97	1,21	0,96
31	12, d	vorhanden	2,47	1,64	2,96	1,36	1,00
32	6, b	0,94	1,66	1,10	2,65	1,05	1,46
33	12, d	vorhanden	2,47	1,64	2,96	1,36	1,00
34	6, b	0,94	1,66	1,10	2,65	1,05	1,46
35	7, c	0,58	2,16	1,44	1,59	1,21	0,92
36	7, c	0,58	2,16	1,44	1,67	1,21	0,91
37	7, c	0,58	2,16	1,44	1,68	1,21	0,87
38	9, e	0,66	2,80	1,90	2,06	1,06	1,13
39	9, e	0,66	2,80	1,90	2,34	1,06	0,95
40	7, c	0,58	2,16	1,44	2,06	1,21	0,88
41	7, c	0,58	2,16	1,44	1,68	1,21	0,85
42	7, c	0,58	2,16	1,44	1,80	1,21	0,78
43	9, e	0,66	2,80	1,90	2,36	1,06	0,86
44	9, e	0,66	2,80	1,90	2,37	1,06	0,97
45	9, e	0,66	2,80	1,90	2,37	1,06	0,90
46	10, e	0,47	2,28	1,52	2,42	1,25	0,97
47	10, e	0,47	2,28	1,52	2,40	1,25	1,03
48	10, e	0,47	2,28	1,52	2,37	1,25	1,12
49	10, e	0,47	2,28	1,52	2,36	1,25	1,00
50	10, e	0,47	2,28	1,52	2,36	1,25	0,98
51	10, e	0,47	2,28	1,52	2,33	1,25	1,21
52	6, b	0,94	1,66	1,10	2,64	1,05	1,17

Tabelle 9.6: Verzeichnis der Kathoden; Chargeninformation: a: Das Ausgangsmaterial ist bereits hydrophobiert oder die Hydrophobierung des Substrats erfolgt, falls vorhanden, mit dem Deskcoater, der Auftrag der Schichten erfolgt manuell; b: Die Hydrophobierung des Substrats und der Auftrag der Schichten erfolgen mit dem Deskcoater; c: Die Hydrophobierung des Substrats und der Auftrag der mikroporösen Schicht erfolgen mit dem Deskcoater, der Auftrag der Katalysatorschicht erfolgt mit dem Linecoater; d: Das Ausgangsmaterial ist bereits hydrophobiert, der Auftrag der Katalysatorschicht erfolgt mit dem Deskcoater; e: Die Hydrophobierung des Substrats und der Auftrag der Schichten erfolgen mit dem Linecoater.

MEA	Charge	Substrat	Mikroporöse Schicht		Katalysatorschicht			Übersprühen
		PTFE [mg/cm <sup>2</sup> ]	Kohlenstoff [mg/cm <sup>2</sup> ]	PTFE [mg/cm <sup>2</sup> ]	Edelmetall [mg/cm <sup>2</sup> ]	Nafion [mg/cm <sup>2</sup> ]	PTFE [mg/cm <sup>2</sup> ]	Nafion [mg/cm <sup>2</sup> ]
1	1, b	0,68	2,51	1,67	2,13	1,60	0,35	1,07
2	1, b	0,68	2,51	1,67	2,13	1,60	0,35	1,07
3	2, a	vorhanden	nicht vorhanden		2,85	2,03	0,44	1,01
4	3, a	0,80	vorhanden		1,48	1,06	0,24	1,02
	4, a	0,00	vorhanden		1,58	1,13	0,25	1,09
5	5, b	0,94	1,66	1,10	2,00	1,20	0,26	1,03
6	5, b	0,94	1,66	1,10	2,00	1,20	0,26	1,03
7	6, c	0,58	2,16	1,44	2,61	1,38	0,29	1,03
8	6, c	0,58	2,16	1,44	2,66	1,38	0,29	1,17
9	5, b	0,94	1,66	1,10	1,77	1,20	0,26	0,87
10	6, c	0,58	2,16	1,44	2,74	1,38	0,29	1,02
11	7, b	0,58	2,16	1,44	1,98	1,19	0,26	1,13
12	7, b	0,58	2,16	1,44	1,98	1,19	0,26	1,13
13	7, b	0,58	2,16	1,44	1,98	1,19	0,26	1,13
14	5, b	0,94	1,66	1,10	1,88	1,20	0,26	1,00
15	5, b	0,94	1,66	1,10	1,88	1,20	0,26	1,00
16	5, b	0,94	1,66	1,10	1,92	1,20	0,26	1,03
17	7, b	0,58	2,16	1,44	1,98	1,19	0,26	1,13
18	5, b	0,94	1,66	1,10	1,88	1,20	0,26	1,00
19	6, c	0,58	2,16	1,44	2,36	1,38	0,29	1,10
20	6, c	0,58	2,16	1,44	2,43	1,38	0,29	1,03
21	6, c	0,58	2,16	1,44	2,44	1,38	0,29	1,20
22	8, e	0,47	2,28	1,52	2,47	1,44	0,30	1,14
23	8, e	0,47	2,28	1,52	2,47	1,44	0,30	1,06
24	8, e	0,47	2,28	1,52	2,46	1,44	0,30	1,04
25	5, b	0,94	1,66	1,10	1,88	1,20	0,26	1,00
26	5, b	0,94	1,66	1,10	1,88	1,20	0,26	1,00
27	9, a	0,00	3,45	2,29	1,91	1,15	0,24	1,09
28	5, b	0,94	1,66	1,10	1,88	1,20	0,26	1,00
29	5, b	0,94	1,66	1,10	1,88	1,20	0,26	1,00

MEA	Charge	Substrat	Mikroporöse Schicht		Katalysatorschicht			Übersprühen
		PTFE [mg/cm <sup>2</sup> ]	Kohlenstoff [mg/cm <sup>2</sup> ]	PTFE [mg/cm <sup>2</sup> ]	Edelmetall [mg/cm <sup>2</sup> ]	Nafion [mg/cm <sup>2</sup> ]	PTFE [mg/cm <sup>2</sup> ]	Nafion [mg/cm <sup>2</sup> ]
30	9, a	0,00	3,45	2,29	1,91	1,15	0,24	1,09
31	10, d	vorhanden	nicht vorhanden		2,44	1,47	0,32	0,88
32	5, b	0,94	1,66	1,10	1,88	1,20	0,26	1,00
33	10, d	vorhanden	nicht vorhanden		2,44	1,47	0,32	0,88
34	5, b	0,94	1,66	1,10	1,90	1,20	0,26	0,97
35	6, c	0,58	2,16	1,44	2,49	1,38	0,29	1,01
36	6, c	0,58	2,16	1,44	2,55	1,38	0,29	1,08
37	6, c	0,58	2,16	1,44	2,67	1,38	0,29	1,25
38	6, c	0,58	2,16	1,44	2,44	1,38	0,29	1,14
39	6, c	0,58	2,16	1,44	2,47	1,38	0,29	0,99
40	6, c	0,58	2,16	1,44	2,44	1,38	0,29	1,02
41	6, c	0,58	2,16	1,44	2,44	1,38	0,29	1,28
42	6, c	0,58	2,16	1,44	2,48	1,38	0,29	1,12
43	6, c	0,58	2,16	1,44	2,51	1,38	0,29	0,97
44	6, c	0,58	2,16	1,44	2,55	1,38	0,29	1,17
45	6, c	0,58	2,16	1,44	2,73	1,38	0,29	0,94
46	8, e	0,47	2,28	1,52	2,45	1,44	0,30	1,09
47	8, e	0,47	2,28	1,52	2,45	1,44	0,30	1,02
48	8, e	0,47	2,28	1,52	2,45	1,44	0,30	1,01
49	8, e	0,47	2,28	1,52	2,45	1,44	0,30	1,01
50	8, e	0,47	2,28	1,52	2,44	1,44	0,30	1,01
51	8, e	0,47	2,28	1,52	2,39	1,44	0,30	1,10
52	7, b	0,58	2,16	1,44	1,98	1,19	0,26	1,13

## 9.8 Messwerttabellen

Zur Kennzeichnung der Messungen werden die Strömungsverteilergeometrien, die Membran-Elektroden-Einheiten und gegebenenfalls die Oberflächenbehandlung der Kathodenkanäle sowie die Materialeigenschaften der Diffusionssichten angegeben.

### 9.8.1 Zu Unterkapitel 5.3.1 Einfluss der Strömungsverteilergeometrie

Tabelle 9.7: Messwerttabelle zum Einfluss der Strömungsverteilergeometrie;  $j$ : durchschnittliche Stromdichte,  $\lambda_L$ : Luftzahl, E: Ordinalzahl der Einzelmessung je Stromdichte und Luftzahl, O: Ordinalzahl zur Kennzeichnung der Messreihenfolge,  $\bar{P}$ : durchschnittliche Leistungsdichte,  $S_{\Delta P}$ : Volatilität der Leistungsdichte,  $\overline{\Delta p}$ : durchschnittliche Druckdifferenz, N: Vorkommen negativer Segmentstromdichten

Messung	$j$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$\lambda_L$ [–]	E [–]	O [–]	$\bar{P}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$S_{\Delta P}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$\overline{\Delta p}$ [mbar]	N [–]
K18DS MEA 17	50	16	1	1	27,61	0,12	2,93	nein
			2	10	27,68	0,01	2,58	nein
		8	1	4	27,56	0,25	2,12	ja
			2	13	27,69	0,03	2,02	nein
		4	1	7	23,19	0,19	2,28	ja
			2	16	22,18	0,09	2,19	ja
	150	16	1	2	68,94	0,01	7,05	nein
			2	11	67,76	0,01	7,15	nein
		8	1	5	67,89	0,03	5,32	nein
			2	14	67,05	0,03	5,18	nein
		4	1	8	66,23	0,71	3,61	nein
			2	17	65,94	1,11	3,55	nein
	300	16	1	3	96,64	0,07	18,40	nein
			2	12	94,79	0,08	18,60	nein
		8	1	6	93,05	0,08	10,72	nein
			2	15	91,45	0,08	10,55	nein
		4	1	9	89,80	0,34	6,26	nein
			2	18	88,50	0,36	6,26	nein



Messung	$j$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$\lambda_L$ [-]	E [-]	O [-]	$\bar{P}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$S_{\Delta P}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$\bar{\Delta p}$ [mbar]	N [-]
K18ES MEA 17	50	16	1	19	27,79	0,01	5,46	nein
			2	28	27,48	0,00	5,40	nein
		8	1	22	27,65	0,01	3,78	nein
			2	31	27,37	0,01	4,10	nein
		4	1	25	27,16	0,01	4,70	nein
			2	34	26,97	0,01	4,42	nein
	150	16	1	20	68,41	0,01	15,33	nein
			2	29	67,21	0,01	15,62	nein
		8	1	23	67,46	0,02	9,36	nein
			2	32	66,38	0,02	9,24	nein
		4	1	26	65,92	0,02	5,50	nein
			2	35	65,23	0,02	5,42	nein
	300	16	1	21	98,92	0,08	37,19	nein
			2	30	95,55	0,07	37,45	nein
		8	1	24	92,61	0,08	22,00	nein
			2	33	90,75	0,08	22,23	nein
		4	1	27	88,13	0,28	11,67	nein
			2	36	86,49	0,28	11,61	nein

Messung	$j$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$\lambda_L$ [-]	E [-]	O [-]	$\bar{P}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$S_{\Delta P}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$\bar{\Delta p}$ [mbar]	N [-]
K18K1004 MEA 17	50	16	1	37	25,82	0,19	2,95	ja
			2	46	26,73	0,08	2,78	nein
		8	1	40	22,11	0,71	3,96	ja
			2	49	22,70	0,49	3,47	ja
		4	1	43	22,90	0,97	4,03	ja
			2	52	22,78	0,83	4,12	ja
	150	16	1	38	67,88	0,04	4,66	nein
			2	47	66,88	0,31	4,87	nein
		8	1	41	56,96	1,83	5,73	nein
			2	50	55,49	1,52	5,34	nein
		4	1	44	52,33	2,20	5,79	nein
			2	53	52,31	2,35	5,86	nein
	300	16	1	39	95,45	0,91	9,59	nein
			2	48	96,21	0,31	9,53	nein
		8	1	42	88,35	3,06	8,12	nein
			2	51	83,29	4,78	8,39	nein
		4	1	45	70,28	7,61	7,67	nein
			2	54	75,51	5,82	8,08	nein

Messung	$j$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$\lambda_L$ [–]	E [–]	O [–]	$\bar{P}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$S_{\Delta P}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$\overline{\Delta p}$ [mbar]	N [–]
K18K1504 MEA 17	50	16	1	55	26,16	0,36	3,75	ja
			2	64	26,16	0,27	3,45	ja
		8	1	58	25,74	0,60	3,69	ja
			2	67	26,07	0,53	4,09	ja
		4	1	61	26,45	0,78	3,93	ja
			2	70	26,44	0,77	4,08	ja
	150	16	1	56	67,93	0,28	6,37	nein
			2	65	67,27	0,23	6,62	nein
		8	1	59	65,17	1,21	5,75	nein
			2	68	64,57	1,26	5,36	nein
		4	1	62	64,78	1,26	5,80	nein
			2	71	65,26	0,72	6,05	nein
	300	16	1	57	93,38	0,09	12,59	nein
			2	66	92,07	0,10	12,81	nein
		8	1	60	90,23	0,42	9,72	nein
			2	69	89,20	0,47	9,91	nein
		4	1	63	86,86	1,08	8,47	nein
			2	72	85,66	0,93	8,75	nein

Messung	$j$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$\lambda_L$ [–]	E [–]	O [–]	$\bar{P}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$S_{\Delta P}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$\overline{\Delta p}$ [mbar]	N [–]
K18G MEA 17	50	16	1	73	27,53	0,03	0,32	nein
			2	82	27,33	0,02	0,47	nein
		8	1	76	27,35	0,03	0,15	nein
			2	85	27,24	0,09	0,25	nein
		4	1	79	26,93	0,04	0,09	nein
			2	88	26,78	0,07	0,10	nein
	150	16	1	74	68,11	0,01	0,58	nein
			2	83	67,31	0,01	0,62	nein
		8	1	77	66,46	0,23	0,53	nein
			2	86	66,30	0,04	0,54	nein
		4	1	80	65,83	0,54	0,32	nein
			2	89	65,65	0,13	0,29	nein
	300	16	1	75	95,38	0,08	1,53	nein
			2	84	93,26	0,07	1,54	nein
		8	1	78	91,85	0,63	1,18	nein
			2	87	91,35	0,31	1,23	nein
		4	1	81	90,33	0,68	0,77	nein
			2	90	88,81	0,41	0,71	nein

### 9.8.2 Zu Unterkapitel 5.3.2 Einfluss der Kanaltiefe

Tabelle 9.8: Messwerttabelle zum Einfluss der Kanaltiefe im Zelldesign QZ18F;  $j$ : durchschnittliche Stromdichte,  $\lambda_L$ : Luftzahl, E: Ordinalzahl der Einzelmessung je Stromdichte und Luftzahl, O: Ordinalzahl zur Kennzeichnung der Messreihenfolge,  $\bar{P}$ : durchschnittliche Leistungsdichte,  $S_{\Delta P}$ : Volatilität der Leistungsdichte,  $\bar{\Delta p}$ : durchschnittliche Druckdifferenz, N: Vorkommen negativer Segmentstromdichten

Messung	$j$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$\lambda_L$ [–]	E [–]	O [–]	$\bar{P}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$S_{\Delta P}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$\bar{\Delta p}$ [mbar]	N [–]
K18K1508 MEA 18	50	16	1	1	20,49	0,41	0,65	ja
			2	10	21,55	0,65	0,58	ja
		8	1	4	17,89	0,65	0,51	ja
			2	13	17,54	0,89	0,74	ja
		4	1	7	17,57	0,88	0,73	ja
			2	16	17,54	0,89	0,74	ja
	150	16	1	2	69,46	0,01	0,76	nein
			2	11	70,69	0,01	0,76	nein
		8	1	5	38,40	6,02	1,23	nein
			2	14	–	–	–	–
		4	1	8	–	–	–	–
			2	17	–	–	–	–
	300	16	1	3	82,74	2,52	2,28	nein
			2	12	87,03	2,90	2,30	nein
		8	1	6	–	–	–	–
			2	15	–	–	–	–
		4	1	9	–	–	–	–
			2	18	–	–	–	–

Messung	$j$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$\lambda_L$ [–]	E [–]	O [–]	$\bar{P}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$S_{\Delta P}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$\overline{\Delta p}$ [mbar]	N [–]
K18K1506 MEA 18	50	16	1	19	21,99	0,30	1,24	ja
			2	28	22,98	0,51	1,28	ja
		8	1	22	19,00	0,66	1,08	ja
			2	31	18,47	0,45	1,16	ja
		4	1	25	18,88	0,60	1,18	ja
			2	34	18,47	0,80	1,14	ja
	150	16	1	20	67,55	0,09	1,56	nein
			2	29	69,34	0,27	1,51	nein
		8	1	23	56,52	2,99	1,88	nein
			2	32	52,53	3,36	2,11	nein
		4	1	26	43,46	5,05	1,83	nein
			2	35	44,15	5,15	1,79	nein
	300	16	1	21	105,53	1,47	3,19	nein
			2	30	103,45	2,21	3,64	nein
		8	1	24	83,78	7,65	3,25	nein
			2	33	84,63	6,93	3,45	nein
		4	1	27	58,14	15,12	2,48	nein
			2	36	68,59	12,59	2,39	nein

Messung	$j$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$\lambda_L$ [–]	E [–]	O [–]	$\bar{P}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$S_{\Delta P}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$\overline{\Delta p}$ [mbar]	N [–]
K18K1504 MEA 18	50	16	1	37	27,53	0,22	3,73	ja
			2	46	27,36	0,32	3,65	nein
		8	1	40	27,29	0,47	3,66	ja
			2	49	27,13	0,47	3,76	ja
		4	1	43	26,24	0,91	3,35	ja
			2	52	25,20	0,92	3,05	ja
	150	16	1	38	70,67	0,02	6,86	nein
			2	47	69,51	0,05	7,03	nein
		8	1	41	69,53	0,51	5,91	nein
			2	50	68,88	0,54	5,69	nein
		4	1	44	68,91	1,16	5,15	nein
			2	53	68,55	0,39	5,56	nein
	300	16	1	39	108,03	0,05	13,70	nein
			2	48	106,48	0,07	13,72	nein
		8	1	42	106,53	0,24	9,86	nein
			2	51	103,28	0,30	10,37	nein
		4	1	45	102,90	0,28	8,95	nein
			2	54	101,55	0,34	9,03	nein

Tabelle 9.9: Messwerttabelle zum Einfluss der Kanaltiefe im Zelldesign SZ315F;  $j$ : durchschnittliche Stromdichte,  $\lambda_L$ : Luftzahl, E: Ordinalzahl der Einzelmessung je Stromdichte und Luftzahl, O: Ordinalzahl zur Kennzeichnung der Messreihenfolge,  $\bar{P}$ : durchschnittliche Leistungsdichte,  $S_{\Delta(\Delta p)}$ : Volatilität der Druckdifferenz,  $\bar{\Delta p}$ : durchschnittliche Druckdifferenz, N: Vorkommen negativer Segmentstromdichten, EE: Erstexperiment, WE: Wiederholungsexperiment

Messung	$j$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$\lambda_L$ [-]	E [-]	O [-]	$\bar{P}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$\bar{\Delta p}$ [mbar]	$S_{\Delta(\Delta p)}$ [mbar]	N [-]
K315K15 EE MEA 19	50	16	1	1	29,62	0,81	0,02	ja
			2	10	29,44	0,87	0,00	ja
		8	1	4	27,08	0,74	0,01	ja
			2	13	27,05	0,76	0,00	ja
		4	1	7	25,71	0,77	0,01	ja
			2	16	26,00	0,77	0,01	ja
		2	1	19	19,60	0,54	0,00	ja
			2	22	19,79	0,51	0,01	ja
	150	16	1	2	71,87	2,20	0,15	nein
			2	11	71,36	2,32	0,14	nein
		8	1	5	70,96	1,37	0,08	nein
			2	14	70,27	1,45	0,09	nein
		4	1	8	68,39	1,30	0,07	ja
			2	17	68,11	1,31	0,12	nein
		2	1	20	55,78	1,22	0,22	ja
			2	23	55,53	1,25	0,30	ja
	250	16	1	3	98,25	3,83	0,11	nein
			2	12	96,37	4,03	0,10	nein
		8	1	6	97,37	2,17	0,07	nein
			2	15	95,52	2,26	0,15	nein
		4	1	9	92,91	1,61	0,12	nein
			2	18	91,28	1,72	0,14	nein
		2	1	21	64,28	1,58	0,18	nein
			2	24	61,46	1,60	0,18	nein

Messung	$j$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$\lambda_L$ [–]	E [–]	O [–]	$\bar{P}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$\overline{\Delta p}$ [mbar]	$S_{\Delta(\Delta p)}$ [mbar]	N [–]
K315K10 EE MEA 20	50	16	1	1	29,46	1,95	0,00	ja
			2	10	29,23	1,95	0,00	ja
		8	1	4	29,24	1,40	0,01	ja
			2	13	29,07	1,41	0,01	ja
		4	1	7	28,42	0,97	0,00	ja
			2	16	28,40	1,05	0,01	ja
		2	1	19	20,87	0,59	0,01	ja
			2	22	20,88	0,54	0,00	ja
	150	16	1	2	71,11	5,32	0,09	nein
			2	11	70,07	5,42	0,12	nein
		8	1	5	70,15	3,18	0,05	nein
			2	14	69,35	3,24	0,06	nein
		4	1	8	69,33	2,06	0,00	nein
			2	17	68,57	2,17	0,00	nein
		2	1	20	62,26	1,55	0,01	nein
			2	23	61,61	1,62	0,00	nein
	250	16	1	3	95,83	9,14	0,07	nein
			2	12	93,44	9,31	0,11	nein
		8	1	6	93,95	5,28	0,06	nein
			2	15	92,30	5,38	0,10	nein
		4	1	9	91,49	3,34	0,07	nein
			2	18	89,71	3,41	0,08	nein
		2	1	21	76,07	2,50	0,00	nein
			2	24	75,18	2,50	0,02	nein

Messung	$j$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$\lambda_L$ [–]	E [–]	O [–]	$\bar{P}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$\bar{\Delta p}$ [mbar]	$S_{\Delta(\Delta p)}$ [mbar]	N [–]
K315K055 EE MEA 21	50	16	1	1	29,45	9,77	0,04	ja
			2	10	29,31	9,94	0,04	ja
		8	1	4	29,23	6,32	0,03	ja
			2	13	28,93	6,51	0,04	ja
		4	1	7	28,75	4,54	0,01	ja
			2	16	28,52	4,66	0,01	ja
		2	1	19	21,29	2,70	0,01	ja
			2	22	21,21	2,77	0,03	ja
	150	16	1	2	71,85	27,19	0,25	nein
			2	11	70,75	27,63	0,24	nein
		8	1	5	70,74	15,54	0,21	nein
			2	14	69,96	15,67	0,15	nein
		4	1	8	69,25	10,15	0,04	nein
			2	17	68,68	10,23	0,05	nein
		2	1	20	64,97	7,45	0,06	ja
			2	23	65,39	7,33	0,05	ja
	250	16	1	3	98,34	46,25	0,22	nein
			2	12	96,37	46,86	0,23	nein
		8	1	6	97,01	25,20	0,09	nein
			2	15	95,03	25,42	0,20	nein
		4	1	9	93,44	15,52	0,16	nein
			2	18	92,15	15,82	0,13	nein
		2	1	21	83,91	11,59	0,07	nein
			2	24	83,66	11,57	0,06	nein

Messung	$j$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$\lambda_L$ [–]	E [–]	O [–]	$\bar{P}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$\overline{\Delta p}$ [mbar]	$S_{\Delta(\Delta p)}$ [mbar]	N [–]
K315K15 WE MEA 22	50	16	1	1	29,04	0,87	0,01	ja
			2	10	29,48	0,89	0,01	ja
		8	1	4	27,99	0,85	0,01	ja
			2	13	27,51	0,91	0,01	ja
		4	1	7	24,28	0,89	0,02	ja
			2	16	23,60	0,95	0,02	ja
		2	1	19	19,02	0,62	0,01	ja
			2	22	18,68	0,75	0,01	ja
	150	16	1	2	71,92	2,36	0,07	nein
			2	11	72,17	2,35	0,08	nein
		8	1	5	72,53	1,52	0,13	nein
			2	14	71,99	1,58	0,11	nein
		4	1	8	71,20	1,32	0,07	ja
			2	17	70,84	1,35	0,07	ja
		2	1	20	61,04	1,13	0,15	ja
			2	23	62,24	1,15	0,17	ja
	250	16	1	3	98,29	4,04	0,06	nein
			2	12	98,28	4,09	0,08	nein
		8	1	6	99,31	2,49	0,03	nein
			2	15	98,61	2,55	0,08	nein
		4	1	9	99,58	1,81	0,10	nein
			2	18	99,14	1,87	0,09	nein
		2	1	21	86,05	1,41	0,09	nein
			2	24	88,02	1,49	0,10	nein



Messung	$j$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$\lambda_L$ [-]	E [-]	O [-]	$\bar{P}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$\bar{\Delta p}$ [mbar]	$S_{\Delta(\Delta p)}$ [mbar]	N [-]
K315K10 WE MEA 23	50	16	1	1	29,29	1,83	0,01	nein
			2	10	29,20	1,85	0,00	ja
		8	1	4	28,89	1,52	0,01	ja
			2	13	28,76	1,52	0,01	ja
		4	1	7	28,00	1,43	0,04	ja
			2	16	28,03	1,46	0,08	ja
		2	1	19	19,94	1,21	0,06	ja
			2	22	20,04	1,26	0,03	ja
	150	16	1	2	71,67	4,76	0,11	nein
			2	11	71,32	4,84	0,14	nein
		8	1	5	71,63	3,15	0,09	nein
			2	14	71,43	3,18	0,11	nein
		4	1	8	71,90	2,49	0,03	nein
			2	17	72,81	2,47	0,04	nein
		2	1	20	69,32	2,01	0,07	nein
			2	23	68,95	2,09	0,06	nein
	250	16	1	3	98,11	8,18	0,07	nein
			2	12	97,53	8,30	0,11	nein
		8	1	6	97,79	5,30	0,04	nein
			2	15	97,64	5,27	0,10	nein
		4	1	9	97,65	3,96	0,07	nein
			2	18	97,92	4,10	0,05	nein
		2	1	21	93,46	2,91	0,07	nein
			2	24	93,34	3,00	0,06	nein

Messung	$j$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$\lambda_L$ [–]	E [–]	O [–]	$\bar{P}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$\overline{\Delta p}$ [mbar]	$S_{\Delta(\Delta p)}$ [mbar]	N [–]
K315K055 WE MEA 24	50	16	1	1	29,57	9,01	0,04	ja
			2	10	29,46	9,28	0,05	ja
		8	1	4	29,52	6,18	0,04	ja
			2	13	29,20	6,38	0,04	ja
		4	1	7	29,23	4,50	0,01	ja
			2	16	29,11	4,60	0,01	ja
		2	1	19	22,18	2,74	0,03	ja
			2	22	21,85	2,79	0,03	ja
	150	16	1	2	72,12	24,20	0,08	nein
			2	11	71,29	24,66	0,27	nein
		8	1	5	71,41	15,11	0,07	nein
			2	14	70,82	15,30	0,23	nein
		4	1	8	71,19	11,39	0,05	nein
			2	17	70,42	11,96	0,05	nein
		2	1	20	69,28	7,87	0,03	nein
			2	23	69,42	8,08	0,04	nein
	250	16	1	3	99,63	40,57	0,10	nein
			2	12	97,55	40,94	0,30	nein
		8	1	6	99,16	24,20	0,09	nein
			2	15	96,87	24,58	0,30	nein
		4	1	9	97,19	17,39	0,12	nein
			2	18	95,85	17,76	0,26	nein
		2	1	21	92,96	12,97	0,06	nein
			2	24	92,56	13,22	0,06	nein

### 9.8.3 Zu Unterkapitel 5.3.3 Einfluss von Polytetrafluorethen im Elektrodengewebe

Tabelle 9.10: Messwerttabelle zum Einfluss von Polytetrafluorethen im Elektrodengewebe;  $j$ : durchschnittliche Stromdichte,  $\lambda_L$ : Luftzahl, E: Ordinalzahl der Einzelmessung je Stromdichte und Luftzahl, O: Ordinalzahl zur Kennzeichnung der Messreihenfolge,  $\bar{P}$ : durchschnittliche Leistungsdichte,  $S_{\Delta P}$ : Volatilität der Leistungsdichte,  $\bar{\Delta p}$ : durchschnittliche Druckdifferenz, N: Vorkommen negativer Segmentstromdichten, AG: Anodengewebe, KG: Kathodengewebe, EE: Erstexperiment, WE: Wiederholungsexperiment

Messung	$j$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$\lambda_L$ [-]	E [-]	O [-]	$\bar{P}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$S_{\Delta P}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$\bar{\Delta p}$ [mbar]	N [-]
K18G AG und KG mit PTFE EE MEA 25	50	8	1	1	27,54	0,12	0,36	nein
			2	7	27,00	0,26	0,37	nein
		4	1	4	26,69	0,42	0,19	ja
			2	10	26,70	0,34	0,18	ja
	150	8	1	2	68,82	0,34	1,05	nein
			2	8	68,24	0,58	1,12	nein
		4	1	5	64,64	1,68	0,67	nein
			2	11	64,42	1,30	0,67	nein
	300	8	1	3	97,97	0,75	1,68	nein
			2	9	97,99	1,07	1,32	nein
		4	1	6	91,62	3,81	1,23	nein
			2	12	93,07	4,56	1,20	nein

Messung	$j$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$\lambda_L$ [-]	E [-]	O [-]	$\bar{P}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$S_{\Delta P}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$\bar{\Delta p}$ [mbar]	N [-]
K18G AG ohne PTFE EE MEA 26	50	8	1	1	26,64	0,08	0,23	nein
			2	7	26,83	0,14	0,28	nein
		4	1	4	26,32	0,35	0,11	nein
			2	10	26,47	0,19	0,10	nein
	150	8	1	2	65,56	0,42	0,90	nein
			2	8	66,28	0,33	0,98	nein
		4	1	5	61,16	2,25	0,44	nein
			2	11	66,32	0,90	0,34	nein
	300	8	1	3	98,66	1,23	1,44	nein
			2	9	98,76	1,19	1,71	nein
		4	1	6	97,22	4,39	0,99	nein
			2	12	96,30	3,83	0,95	nein

Messung	$j$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$\lambda_L$ [–]	E [–]	O [–]	$\bar{P}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$S_{\Delta P}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$\overline{\Delta p}$ [mbar]	N [–]
K18G KG ohne PTFE EE MEA 27	50	8	1	1	22,01	0,26	0,24	nein
			2	7	21,70	0,43	0,31	ja
		4	1	4	20,15	0,49	0,19	ja
			2	10	20,25	0,54	0,20	ja
	150	8	1	2	49,92	0,77	1,11	nein
			2	8	48,36	0,99	0,87	nein
		4	1	5	40,06	3,27	0,59	nein
			2	11	41,02	2,74	0,57	nein
	300	8	1	3	50,36	1,76	2,07	nein
			2	9	49,41	1,98	2,31	nein
		4	1	6	–	–	–	–
			2	12	–	–	–	–

Messung	$j$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$\lambda_L$ [–]	E [–]	O [–]	$\bar{P}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$S_{\Delta P}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$\overline{\Delta p}$ [mbar]	N [–]
K18G AG und KG mit PTFE WE MEA 28	50	8	1	1	27,22	0,16	0,22	nein
			2	7	27,37	0,18	0,21	nein
		4	1	4	26,69	0,34	0,15	ja
			2	10	26,77	0,35	0,11	nein
	150	8	1	2	68,77	0,32	1,07	nein
			2	8	67,96	0,43	1,25	nein
		4	1	5	66,71	0,98	0,42	nein
			2	11	65,50	1,26	0,42	nein
	300	8	1	3	100,46	0,99	1,42	nein
			2	9	99,37	0,99	1,49	nein
		4	1	6	95,79	3,90	1,18	nein
			2	12	95,27	2,91	1,20	nein

Messung	$j$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$\lambda_L$ [-]	E [-]	O [-]	$\bar{P}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$S_{\Delta P}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$\bar{\Delta p}$ [mbar]	N [-]
K18G AG ohne PTFE WE MEA 29	50	8	1	1	26,95	0,08	0,20	nein
			2	7	27,07	0,12	0,17	nein
		4	1	4	26,54	0,26	0,09	nein
			2	10	26,16	0,25	0,10	nein
	150	8	1	2	67,01	0,18	0,74	nein
			2	8	67,08	0,37	0,73	nein
		4	1	5	65,33	0,82	0,36	nein
			2	11	65,44	1,15	0,38	nein
	300	8	1	3	102,24	0,33	1,70	nein
			2	9	102,32	0,54	1,83	nein
		4	1	6	99,41	1,90	0,93	nein
			2	12	99,45	1,92	0,84	nein

Messung	$j$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$\lambda_L$ [-]	E [-]	O [-]	$\bar{P}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$S_{\Delta P}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$\bar{\Delta p}$ [mbar]	N [-]
K18G KG ohne PTFE WE MEA 30	50	8	1	1	22,92	0,30	0,23	ja
			2	7	22,42	0,41	0,30	nein
		4	1	4	22,40	0,45	0,27	nein
			2	10	21,23	0,40	0,22	ja
	150	8	1	2	51,49	0,65	0,70	nein
			2	8	49,36	0,55	0,90	nein
		4	1	5	49,19	2,04	0,42	nein
			2	11	47,35	2,89	0,46	nein
	300	8	1	3	49,97	1,96	1,72	nein
			2	9	50,26	1,07	1,70	nein
		4	1	6	38,63	7,05	0,87	nein
			2	12	34,75	5,29	0,91	nein

#### 9.8.4 Zu Unterkapitel 5.3.4 Einfluss des Substrats und der mikroporösen Schicht

Tabelle 9.11: Messwerttabelle zum Einfluss des Substrats und der mikroporösen Schicht;  $j$ : durchschnittliche Stromdichte,  $\lambda_L$ : Luftzahl, E: Ordinalzahl der Einzelmessung je Stromdichte und Luftzahl, O: Ordinalzahl zur Kennzeichnung der Messreihenfolge,  $\bar{P}$ : durchschnittliche Leistungsdichte,  $S_{\Delta P}$ : Volatilität der Leistungsdichte,  $\overline{\Delta p}$ : durchschnittliche Druckdifferenz, N: Vorkommen negativer Segmentstromdichten, EE: Erstexperiment, WE: Wiederholungsexperiment

Messung	$j$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$\lambda_L$ [–]	E [–]	O [–]	$\bar{P}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$S_{\Delta P}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$\overline{\Delta p}$ [mbar]	N [–]
K18G Vlies EE MEA 31	50	16	1	1	27,06	0,07	0,49	ja
			2	10	27,02	0,09	0,47	ja
		8	1	4	24,47	0,26	0,44	ja
			2	13	23,72	0,24	0,36	ja
		4	1	7	21,72	0,52	0,38	ja
			2	16	20,49	0,43	0,35	ja
	150	16	1	2	66,16	0,04	0,79	nein
			2	11	66,55	0,05	0,85	nein
		8	1	5	56,20	0,58	1,03	nein
			2	14	56,98	0,37	0,92	nein
		4	1	8	–	–	–	–
			2	17	–	–	–	–
	300	16	1	3	70,91	1,45	1,86	nein
			2	12	71,89	1,46	1,87	nein
		8	1	6	–	–	–	–
			2	15	–	–	–	–
		4	1	9	–	–	–	–
			2	18	–	–	–	–

Messung	$j$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$\lambda_L$ [-]	E [-]	O [-]	$\bar{P}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$S_{\Delta P}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$\bar{\Delta p}$ [mbar]	N [-]
K18G Gewebe EE MEA 32	50	16	1	1	28,28	0,02	0,53	nein
			2	10	28,31	0,02	0,55	nein
		8	1	4	28,19	0,02	0,22	nein
			2	13	28,06	0,02	0,22	nein
		4	1	7	27,88	0,03	0,11	nein
			2	16	27,68	0,03	0,11	nein
	150	16	1	2	70,87	0,03	0,74	nein
			2	11	70,73	0,02	0,72	nein
		8	1	5	70,31	0,03	0,74	nein
			2	14	69,87	0,02	0,62	nein
		4	1	8	69,55	0,04	0,35	nein
			2	17	69,01	0,03	0,35	nein
	300	16	1	3	107,42	0,31	1,75	nein
			2	12	106,10	0,33	1,74	nein
		8	1	6	104,69	0,39	1,46	nein
			2	15	103,97	0,29	1,44	nein
		4	1	9	103,50	0,43	0,77	nein
			2	18	102,63	0,34	0,74	nein

Messung	$j$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$\lambda_L$ [-]	E [-]	O [-]	$\bar{P}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$S_{\Delta P}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$\bar{\Delta p}$ [mbar]	N [-]
K18G Vlies WE MEA 33	50	16	1	1	27,84	0,04	0,43	nein
			2	10	27,94	0,02	0,62	nein
		8	1	4	23,56	0,22	0,36	ja
			2	13	25,35	0,21	0,36	ja
		4	1	7	16,57	0,44	0,43	ja
			2	16	20,20	0,29	0,38	ja
	150	16	1	2	65,86	0,04	0,81	nein
			2	11	66,64	0,05	0,83	nein
		8	1	5	53,87	1,15	0,98	nein
			2	14	55,10	0,96	0,96	nein
		4	1	8	–	–	–	–
			2	17	–	–	–	–
	300	16	1	3	68,73	1,53	1,88	nein
			2	12	70,37	1,58	1,88	nein
		8	1	6	28,31	4,76	1,89	nein
			2	15	47,13	3,58	1,68	nein
		4	1	9	–	–	–	–
			2	18	–	–	–	–

Messung	$j$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$\lambda_L$ [–]	E [–]	O [–]	$\bar{P}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$S_{\Delta P}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$\overline{\Delta p}$ [mbar]	N [–]
K18G Gewebe WE MEA 34	50	16	1	1	28,07	0,02	0,39	nein
			2	10	28,12	0,02	0,45	nein
		8	1	4	27,98	0,02	0,25	nein
			2	13	27,93	0,02	0,20	nein
		4	1	7	27,64	0,02	0,12	nein
			2	16	27,65	0,02	0,11	nein
	150	16	1	2	70,48	0,03	0,72	nein
			2	11	70,47	0,02	0,70	nein
		8	1	5	70,03	0,03	0,68	nein
			2	14	69,96	0,03	0,83	nein
		4	1	8	69,41	0,14	0,33	nein
			2	17	69,43	0,03	0,36	nein
	300	16	1	3	106,91	0,26	1,73	nein
			2	12	106,49	0,25	1,72	nein
		8	1	6	104,23	0,32	1,35	nein
			2	15	104,92	0,28	1,47	nein
		4	1	9	103,28	0,33	0,72	nein
			2	18	103,56	0,38	0,71	nein



### 9.8.5 Zu Unterkapitel 5.3.5 Einfluss der Oberflächeneigenschaften

Tabelle 9.12: Messwerttabelle zum Einfluss der Oberflächeneigenschaften im Zelldesign QZ18F;  $j$ : durchschnittliche Stromdichte,  $\lambda_L$ : Luftzahl, E: Ordinalzahl der Einzelmessung je Stromdichte und Luftzahl, O: Ordinalzahl zur Kennzeichnung der Messreihenfolge,  $\bar{P}$ : durchschnittliche Leistungsdichte,  $S_{\Delta P}$ : Volatilität der Leistungsdichte,  $\overline{\Delta p}$ : durchschnittliche Druckdifferenz, N: Vorkommen negativer Segmentstromdichten, OU: unbehandelt, OHS: behandelt mit Nano Holz & Stein Versiegelung, OKF: behandelt mit KLINGERflon-Spray

Messung	$j$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$\lambda_L$ [-]	E [-]	O [-]	$\bar{P}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$S_{\Delta P}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$\overline{\Delta p}$ [mbar]	N [-]
K18K1504 OU MEA 18	50	2	1	55	25,61	0,99	3,23	ja
			2	61	26,24	0,87	3,32	ja
		2	1	58	18,61	0,35	2,65	ja
			2	64	18,21	0,33	2,64	ja
	150	4	1	56	69,46	0,44	5,75	nein
			2	62	68,74	0,64	5,71	nein
		2	1	59	57,58	2,57	4,28	nein
			2	65	58,34	2,33	4,30	nein
	300	4	1	57	106,14	0,21	9,41	nein
			2	63	103,12	0,31	9,34	nein
		2	1	60	92,90	3,67	6,22	nein
			2	66	95,93	2,80	6,44	nein

Messung	$j$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$\lambda_L$ [-]	E [-]	O [-]	$\bar{P}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$S_{\Delta P}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$\overline{\Delta p}$ [mbar]	N [-]
K18K1504 OHS MEA 18	50	4	1	67	25,09	0,53	8,33	ja
			2	73	24,61	0,75	7,99	ja
		2	1	70	18,48	0,53	7,10	ja
			2	76	18,16	0,61	6,61	ja
	150	4	1	68	66,46	0,84	12,51	nein
			2	74	66,95	0,88	12,24	nein
		2	1	71	55,19	2,82	9,45	nein
			2	77	53,79	2,41	9,50	nein
	300	4	1	69	101,46	1,35	18,74	nein
			2	75	101,66	1,11	17,94	nein
		2	1	72	86,59	5,27	13,47	nein
			2	78	88,90	6,20	12,84	nein

Messung	$j$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$\lambda_L$ [–]	E [–]	O [–]	$\bar{P}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$S_{\Delta P}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$\overline{\Delta p}$ [mbar]	N [–]
K18K1504 OKF MEA 18	50	4	1	79	27,16	0,02	1,88	nein
			2	85	27,25	0,01	1,74	nein
		2	1	82	21,66	0,09	0,87	ja
			2	88	21,49	0,09	0,86	ja
	150	4	1	80	67,83	0,02	5,13	nein
			2	86	67,26	0,02	5,12	nein
		2	1	83	65,87	0,08	2,71	nein
			2	89	65,70	0,13	2,73	nein
	300	4	1	81	100,60	0,07	9,78	nein
			2	87	99,37	0,06	9,79	nein
		2	1	84	95,50	0,18	5,41	nein
			2	90	94,15	0,19	5,36	nein

Messung	$j$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$\lambda_L$ [–]	E [–]	O [–]	$\bar{P}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$S_{\Delta P}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$\overline{\Delta p}$ [mbar]	N [–]
K18G OU MEA 18	50	4	1	91	26,27	0,41	0,21	ja
			2	97	26,23	0,50	0,23	ja
		2	1	94	20,67	0,22	0,09	ja
			2	100	20,86	0,11	0,09	ja
	150	4	1	92	66,03	1,88	0,83	nein
			2	98	66,75	1,55	0,78	nein
		2	1	95	59,56	2,50	0,30	nein
			2	101	59,75	3,56	0,30	nein
	300	4	1	93	98,10	4,22	1,61	nein
			2	99	96,90	4,58	1,36	nein
		2	1	96	77,40	12,07	0,77	nein
			2	102	73,57	13,04	0,71	nein

Messung	$j$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$\lambda_L$ [-]	E [-]	O [-]	$\bar{P}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$S_{\Delta P}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$\bar{\Delta p}$ [mbar]	N [-]
K18G OHS MEA 18	50	4	1	103	23,28	1,06	0,71	ja
			2	109	24,31	0,91	0,84	ja
		2	1	106	18,33	0,71	0,43	ja
			2	112	18,07	0,90	0,48	ja
	150	4	1	104	46,07	7,88	1,25	nein
			2	110	46,95	7,69	1,14	nein
		2	1	107	–	–	–	–
			2	113	–	–	–	–
	300	4	1	105	–	–	–	–
			2	111	–	–	–	–
		2	1	108	–	–	–	–
			2	114	–	–	–	–

Messung	$j$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$\lambda_L$ [-]	E [-]	O [-]	$\bar{P}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$S_{\Delta P}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$\bar{\Delta p}$ [mbar]	N [-]
K18G OKF MEA 18	50	4	1	115	27,42	0,02	0,12	nein
			2	121	27,49	0,01	0,10	nein
		2	1	118	21,84	0,08	0,03	ja
			2	124	21,99	0,06	0,04	ja
	150	4	1	116	69,35	0,02	0,35	nein
			2	122	68,57	0,04	0,39	nein
		2	1	119	67,05	0,17	0,21	nein
			2	125	67,01	0,11	0,21	nein
	300	4	1	117	103,20	0,06	0,75	nein
			2	123	102,54	0,05	0,74	nein
		2	1	120	98,44	0,39	0,34	nein
			2	126	98,28	0,40	0,42	nein

Tabelle 9.13: Messwerttabelle zum Einfluss der Oberflächeneigenschaften im Zelldesign SZ315F;  $j$ : durchschnittliche Stromdichte,  $\lambda_L$ : Luftzahl, E: Ordinalzahl der Einzelmessung je Stromdichte und Luftzahl, O: Ordinalzahl zur Kennzeichnung der Messreihenfolge,  $\bar{P}$ : durchschnittliche Leistungsdichte,  $S_{\Delta(\Delta p)}$ : Volatilität der Druckdifferenz,  $\overline{\Delta p}$ : durchschnittliche Druckdifferenz, N: Vorkommen negativer Segmentstromdichten, OU: unbehandelt, OHS: behandelt mit Nano Holz & Stein Versiegelung, OKF: behandelt mit KLINGERflon-Spray, EE: Erstexperiment, WE: Wiederholungsexperiment

Messung	$j$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$\lambda_L$ [-]	E [-]	O [-]	$\bar{P}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$\overline{\Delta p}$ [mbar]	$S_{\Delta(\Delta p)}$ [mbar]	N [-]
K315K15 OU EE MEA 35	50	16	1	1	28,36	0,65	0,00	ja
			2	10	28,65	0,65	0,01	ja
		8	1	4	23,21	0,75	0,01	ja
			2	13	22,45	0,80	0,01	ja
		4	1	7	20,70	0,84	0,01	ja
			2	16	19,99	0,84	0,01	ja
		16	1	2	70,82	1,41	0,01	nein
			2	11	70,90	1,41	0,03	nein
		8	1	5	64,17	1,12	0,05	ja
			2	14	65,00	1,09	0,00	ja
		4	1	8	53,81	1,21	0,02	nein
			2	17	54,42	1,12	0,04	ja
	250	16	1	3	95,58	2,45	0,07	nein
			2	12	95,10	2,49	0,04	nein
		8	1	6	94,46	1,49	0,06	nein
			2	15	94,25	1,48	0,06	nein
		4	1	9	79,75	1,28	0,06	nein
			2	18	82,30	1,29	0,06	ja

Messung	$j$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$\lambda_L$ [-]	E [-]	O [-]	$\bar{P}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$\bar{\Delta p}$ [mbar]	$S_{\Delta(\Delta p)}$ [mbar]	N [-]
K315K15 OHS EE MEA 36	50	16	1	1	27,61	0,88	0,01	ja
			2	10	27,97	0,90	0,02	ja
		8	1	4	25,56	0,87	0,01	ja
			2	13	25,24	0,99	0,01	ja
		4	1	7	20,79	0,85	0,02	ja
			2	16	21,79	0,88	0,02	ja
	150	16	1	2	68,54	2,11	0,05	nein
			2	11	69,41	2,14	0,04	nein
		8	1	5	62,52	1,62	0,03	nein
			2	14	62,71	1,66	0,04	nein
		4	1	8	49,08	1,33	0,02	ja
			2	17	50,67	1,38	0,02	ja
	250	16	1	3	93,76	3,57	0,04	nein
			2	12	94,94	3,58	0,03	nein
		8	1	6	86,77	2,36	0,04	nein
			2	15	87,14	2,43	0,05	nein
		4	1	9	60,61	1,75	0,05	nein
			2	18	62,23	1,84	0,05	nein

Messung	$j$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$\lambda_L$ [-]	E [-]	O [-]	$\bar{P}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$\bar{\Delta p}$ [mbar]	$S_{\Delta(\Delta p)}$ [mbar]	N [-]
K315K15 OKF EE MEA 37	50	16	1	1	28,36	0,79	0,01	ja
			2	10	29,18	0,76	0,00	ja
		8	1	4	24,20	0,79	0,01	ja
			2	13	22,76	0,79	0,01	ja
		4	1	7	18,79	0,79	0,01	ja
			2	16	17,86	0,83	0,01	ja
	150	16	1	2	72,09	1,84	0,02	nein
			2	11	72,14	1,84	0,01	nein
		8	1	5	67,37	1,28	0,04	ja
			2	14	67,33	1,27	0,03	ja
		4	1	8	61,06	1,28	0,10	ja
			2	17	62,90	1,11	0,07	ja
	250	16	1	3	97,82	3,15	0,02	nein
			2	12	96,96	3,25	0,04	nein
		8	1	6	97,39	1,83	0,04	nein
			2	15	96,38	1,84	0,03	nein
		4	1	9	87,88	1,46	0,08	ja
			2	18	92,50	1,36	0,08	nein

Messung	$j$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$\lambda_L$ [–]	E [–]	O [–]	$\bar{P}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$\overline{\Delta p}$ [mbar]	$S_{\Delta(\Delta p)}$ [mbar]	N [–]
K315K15 OU WE MEA 19 <sup>a</sup>	50	16	1	1	29,62	0,81	0,02	ja
			2	10	29,44	0,87	0,00	ja
		8	1	4	27,08	0,74	0,01	ja
			2	13	27,05	0,76	0,00	ja
		4	1	7	25,71	0,77	0,01	ja
			2	16	26,00	0,77	0,01	ja
	150	16	1	2	71,87	2,20	0,15	nein
			2	11	71,36	2,32	0,14	nein
		8	1	5	70,96	1,37	0,08	nein
			2	14	70,27	1,45	0,09	nein
		4	1	8	68,39	1,30	0,07	ja
			2	17	68,11	1,31	0,12	nein
	250	16	1	3	98,25	3,83	0,11	nein
			2	12	96,37	4,03	0,10	nein
		8	1	6	97,37	2,17	0,07	nein
			2	15	95,52	2,26	0,15	nein
		4	1	9	92,91	1,61	0,12	nein
			2	18	91,28	1,72	0,14	nein

<sup>a</sup> Die Werte dieser Messung sind identisch mit den Werten des Erstexperiments mit dem Strömungsverteiler K315K15 in Tabelle 9.9, sie stammen aus derselben Messung.

Messung	$j$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$\lambda_L$ [-]	E [-]	O [-]	$\bar{P}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$\bar{\Delta p}$ [mbar]	$S_{\Delta(\Delta p)}$ [mbar]	N [-]
K315K15 OHS WE MEA 38	50	16	1	1	28,33	0,87	0,00	ja
			2	10	28,49	0,85	0,01	ja
		8	1	4	25,96	0,94	0,01	ja
			2	13	25,90	1,00	0,01	ja
		4	1	7	23,49	0,89	0,02	ja
			2	16	23,92	0,93	0,02	ja
	150	16	1	2	71,58	1,92	0,16	nein
			2	11	70,85	1,92	0,14	nein
		8	1	5	66,30	1,70	0,11	ja
			2	14	65,62	1,76	0,09	ja
		4	1	8	56,83	1,45	0,03	ja
			2	17	56,38	1,49	0,03	ja
	250	16	1	3	98,13	3,56	0,12	nein
			2	12	96,22	3,51	0,11	nein
		8	1	6	93,38	2,50	0,13	nein
			2	15	90,38	2,69	0,13	nein
		4	1	9	75,96	1,99	0,10	nein
			2	18	75,34	2,07	0,09	nein

Messung	$j$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$\lambda_L$ [-]	E [-]	O [-]	$\bar{P}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$\bar{\Delta p}$ [mbar]	$S_{\Delta(\Delta p)}$ [mbar]	N [-]
K315K15 OKF WE MEA 39	50	16	1	1	29,08	0,74	0,01	ja
			2	10	29,27	0,75	0,01	ja
		8	1	4	22,22	1,13	0,03	ja
			2	13	22,49	1,11	0,03	ja
		4	1	7	17,24	1,12	0,12	ja
			2	16	18,71	1,03	0,14	ja
	150	16	1	2	72,40	1,90	0,11	nein
			2	11	71,89	1,91	0,15	nein
		8	1	5	66,29	1,49	0,04	ja
			2	14	65,38	1,52	0,09	ja
		4	1	8	62,56	1,43	0,17	ja
			2	17	62,44	1,38	0,14	ja
	250	16	1	3	98,64	3,34	0,10	nein
			2	12	96,51	3,37	0,12	nein
		8	1	6	97,73	2,00	0,12	nein
			2	15	94,46	2,05	0,12	nein
		4	1	9	84,27	1,64	0,11	nein
			2	18	83,83	1,62	0,11	nein

Messung	$j$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$\lambda_L$ [–]	E [–]	O [–]	$\bar{P}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$\overline{\Delta p}$ [mbar]	$S_{\Delta(\Delta p)}$ [mbar]	N [–]
K315G10 OU EE MEA 40	50	16	1	1	29,13	3,11	0,05	nein
			2	10	29,05	2,95	0,06	nein
		8	1	4	28,99	2,87	0,10	nein
			2	13	28,86	2,77	0,11	nein
		4	1	7	28,69	1,95	0,12	ja
			2	16	28,53	1,98	0,12	ja
		2	1	19	19,66	0,32	0,01	ja
			2	22	19,61	0,53	0,02	ja
	150	16	1	2	69,94	4,69	0,04	nein
			2	11	69,09	5,01	0,04	nein
		8	1	5	69,57	4,99	0,08	nein
			2	14	68,83	5,32	0,09	nein
		4	1	8	69,32	4,24	0,11	nein
			2	17	68,66	4,26	0,12	nein
		2	1	20	68,01	2,89	0,13	ja
			2	23	67,48	3,10	0,13	ja
	250	16	1	3	94,64	8,06	0,07	nein
			2	12	92,48	8,11	0,06	nein
		8	1	6	94,02	7,42	0,07	nein
			2	15	92,23	7,52	0,08	nein
		4	1	9	93,49	5,71	0,12	nein
			2	18	92,14	5,77	0,13	nein
		2	1	21	90,52	3,50	0,14	nein
			2	24	90,01	4,15	0,14	nein



Messung	$j$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$\lambda_L$ [–]	E [–]	O [–]	$\bar{P}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$\bar{\Delta p}$ [mbar]	$S_{\Delta(\Delta p)}$ [mbar]	N [–]
K315G10 OHS EE MEA 41	50	16	1	1	28,72	2,63	0,01	nein
			2	10	28,64	3,15	0,02	nein
		8	1	4	28,32	3,51	0,05	nein
			2	13	28,28	3,23	0,06	nein
		4	1	7	27,93	3,34	0,08	ja
			2	16	27,94	2,74	0,07	ja
		2	1	19	18,41	1,79	0,06	ja
			2	22	18,76	1,80	0,11	ja
	150	16	1	2	69,55	5,02	0,04	nein
			2	11	69,02	5,00	0,05	nein
		8	1	5	68,67	5,49	0,06	nein
			2	14	68,26	5,39	0,06	nein
		4	1	8	66,47	4,84	0,08	nein
			2	17	66,54	4,63	0,08	nein
		2	1	20	60,86	3,83	0,10	ja
			2	23	61,53	3,94	0,11	ja
	250	16	1	3	95,29	8,12	0,06	nein
			2	12	94,03	8,22	0,07	nein
		8	1	6	94,03	7,97	0,07	nein
			2	15	93,57	7,81	0,07	nein
		4	1	9	91,44	7,11	0,09	nein
			2	18	90,44	6,92	0,09	nein
		2	1	21	82,93	5,99	0,12	nein
			2	24	81,75	5,95	0,12	nein

Messung	$j$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$\lambda_L$ [–]	E [–]	O [–]	$\bar{P}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$\overline{\Delta p}$ [mbar]	$S_{\Delta(\Delta p)}$ [mbar]	N [–]
K315G10 OKF EE MEA 42	50	16	1	1	28,96	3,12	0,02	nein
			2	10	28,74	3,11	0,03	nein
		8	1	4	28,81	2,07	0,04	nein
			2	13	28,66	2,57	0,02	nein
		4	1	7	28,50	1,30	0,00	nein
			2	16	28,26	1,61	0,01	nein
		2	1	19	19,97	0,33	0,00	ja
			2	22	19,91	0,33	0,00	ja
	150	16	1	2	70,42	4,87	0,05	nein
			2	11	69,39	5,03	0,05	nein
		8	1	5	69,87	4,11	0,03	nein
			2	14	68,94	4,10	0,03	nein
		4	1	8	69,53	3,00	0,02	nein
			2	17	68,84	3,14	0,01	nein
		2	1	20	67,43	2,41	0,01	nein
			2	23	66,14	2,56	0,01	ja
	250	16	1	3	97,24	8,11	0,06	nein
			2	12	94,89	8,24	0,06	nein
		8	1	6	95,90	5,79	0,05	nein
			2	15	93,97	5,82	0,05	nein
		4	1	9	95,32	4,33	0,07	nein
			2	18	93,70	3,78	0,04	nein
		2	1	21	91,80	3,59	0,04	nein
			2	24	90,77	3,57	0,05	nein

Messung	$j$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$\lambda_L$ [–]	E [–]	O [–]	$\bar{P}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$\bar{\Delta p}$ [mbar]	$S_{\Delta(\Delta p)}$ [mbar]	N [–]
K315G10 OU WE MEA 43	50	16	1	1	29,75	2,72	0,02	nein
			2	10	29,57	3,08	0,03	nein
		8	1	4	29,55	2,66	0,10	nein
			2	13	29,40	2,60	0,08	nein
		4	1	7	29,39	2,03	0,12	ja
			2	16	29,16	1,98	0,11	ja
		2	1	19	21,48	0,38	0,01	ja
			2	22	21,44	0,39	0,01	ja
	150	16	1	2	73,08	4,10	0,14	nein
			2	11	72,19	4,10	0,11	nein
		8	1	5	72,58	4,75	0,07	nein
			2	14	71,82	4,58	0,11	nein
		4	1	8	72,37	3,85	0,13	nein
			2	17	71,74	3,87	0,14	nein
		2	1	20	71,03	2,52	0,18	ja
			2	23	71,02	2,52	0,16	ja
	250	16	1	3	101,58	7,09	0,11	nein
			2	12	99,66	7,10	0,10	nein
		8	1	6	100,94	6,94	0,07	nein
			2	15	99,23	7,44	0,14	nein
		4	1	9	100,37	5,54	0,16	nein
			2	18	98,94	5,57	0,16	nein
		2	1	21	98,88	3,58	0,18	nein
			2	24	98,41	3,65	0,17	nein

Messung	$j$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$\lambda_L$ [–]	E [–]	O [–]	$\bar{P}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$\overline{\Delta p}$ [mbar]	$S_{\Delta(\Delta p)}$ [mbar]	N [–]
K315G10 OHS WE MEA 44	50	16	1	1	29,69	2,63	0,01	nein
			2	10	29,43	2,74	0,02	nein
		8	1	4	29,43	2,88	0,03	nein
			2	13	29,24	3,12	0,03	nein
		4	1	7	28,96	2,09	0,03	ja
			2	16	28,81	2,14	0,03	ja
		2	1	19	20,45	1,21	0,03	ja
			2	22	20,47	1,11	0,02	ja
	150	16	1	2	72,71	5,12	0,13	nein
			2	11	71,89	5,27	0,11	nein
		8	1	5	72,01	5,04	0,08	nein
			2	14	71,19	5,11	0,10	nein
		4	1	8	71,05	3,96	0,06	nein
			2	17	70,47	4,19	0,06	nein
		2	1	20	65,79	3,11	0,05	ja
			2	23	65,31	3,04	0,04	ja
	250	16	1	3	100,76	8,28	0,10	nein
			2	12	99,12	8,40	0,11	nein
		8	1	6	99,81	7,89	0,17	nein
			2	15	98,42	8,03	0,13	nein
		4	1	9	98,83	6,00	0,11	nein
			2	18	97,35	6,14	0,12	nein
		2	1	21	87,71	4,59	0,08	nein
			2	24	88,05	4,59	0,07	nein

Messung	$j$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$\lambda_L$ [–]	E [–]	O [–]	$\bar{P}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$\bar{\Delta p}$ [mbar]	$S_{\Delta(\Delta p)}$ [mbar]	N [–]
K315G10 OKF WE MEA 45	50	16	1	1	29,79	2,29	0,01	nein
			2	10	29,52	2,37	0,01	nein
		8	1	4	29,59	2,47	0,02	nein
			2	13	29,41	2,36	0,01	nein
		4	1	7	29,35	0,81	0,00	nein
			2	16	29,18	0,82	0,00	nein
		2	1	19	22,17	0,25	0,01	ja
			2	22	22,05	0,22	0,01	ja
	150	16	1	2	72,83	5,17	0,15	nein
			2	11	71,78	5,16	0,15	nein
		8	1	5	72,34	4,76	0,04	nein
			2	14	71,61	4,73	0,10	nein
		4	1	8	72,03	3,70	0,04	nein
			2	17	71,41	3,70	0,02	nein
		2	1	20	71,56	1,94	0,01	nein
			2	23	71,46	2,02	0,01	nein
	250	16	1	3	100,96	8,96	0,07	nein
			2	12	99,04	8,91	0,11	nein
		8	1	6	99,62	6,75	0,04	nein
			2	15	98,22	6,74	0,17	nein
		4	1	9	99,75	5,32	0,10	nein
			2	18	98,56	5,26	0,11	nein
		2	1	21	98,99	3,57	0,04	nein
			2	24	99,05	3,41	0,06	nein

Messung	$j$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$\lambda_L$ [–]	E [–]	O [–]	$\bar{P}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$\overline{\Delta p}$ [mbar]	$S_{\Delta(\Delta p)}$ [mbar]	N [–]
K315G15 OU EE MEA 46	50	16	1	1	29,40	0,50	0,01	nein
			2	10	29,34	0,58	0,01	nein
		8	1	4	29,45	0,94	0,07	nein
			2	13	29,15	0,85	0,08	nein
		4	1	7	29,08	0,73	0,09	ja
			2	16	28,93	0,66	0,10	ja
		2	1	19	22,28	0,00	0,00	ja
			2	22	22,12	0,02	0,02	ja
	150	16	1	2	71,60	1,18	0,06	nein
			2	11	69,95	1,17	0,11	nein
		8	1	5	70,86	1,67	0,06	nein
			2	14	69,69	1,59	0,10	nein
		4	1	8	70,64	1,30	0,12	nein
			2	17	69,47	1,22	0,14	nein
		2	1	20	69,03	0,96	0,17	nein
			2	23	68,55	0,96	0,16	ja
	250	16	1	3	97,99	2,17	0,02	nein
			2	12	94,49	2,16	0,07	nein
		8	1	6	96,62	2,34	0,06	nein
			2	15	94,10	2,21	0,11	nein
		4	1	9	96,43	1,76	0,13	nein
			2	18	93,60	1,71	0,14	nein
		2	1	21	92,56	1,25	0,18	nein
			2	24	91,67	1,27	0,16	nein

Messung	$j$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$\lambda_L$ [-]	E [-]	O [-]	$\bar{P}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$\bar{\Delta p}$ [mbar]	$S_{\Delta(\Delta p)}$ [mbar]	N [-]
K315G15 OHS EE MEA 47	50	16	1	1	28,07	0,74	0,01	ja
			2	10	28,96	0,97	0,01	ja
		8	1	4	28,52	1,41	0,01	ja
			2	13	28,94	1,14	0,01	ja
		4	1	7	28,07	1,12	0,03	ja
			2	16	27,56	1,14	0,04	ja
		2	1	19	20,03	0,67	0,03	ja
			2	22	20,18	0,63	0,02	ja
	150	16	1	2	71,77	2,27	0,05	nein
			2	11	71,43	1,20	0,05	nein
		8	1	5	70,07	2,29	0,15	nein
			2	14	69,92	2,09	0,13	nein
		4	1	8	69,12	2,45	0,05	ja
			2	17	67,15	2,14	0,04	nein
		2	1	20	58,80	1,87	0,06	ja
			2	23	58,99	1,81	0,06	ja
	250	16	1	3	99,48	2,31	0,06	nein
			2	12	97,81	2,20	0,11	nein
		8	1	6	94,74	3,02	0,11	nein
			2	15	94,35	2,91	0,06	nein
		4	1	9	93,22	3,28	0,16	nein
			2	18	89,92	2,83	0,09	nein
		2	1	21	70,95	2,65	0,07	nein
			2	24	72,23	2,57	0,08	nein

Messung	$j$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$\lambda_L$ [–]	E [–]	O [–]	$\bar{P}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$\overline{\Delta p}$ [mbar]	$S_{\Delta(\Delta p)}$ [mbar]	N [–]
K315G15 OKF EE MEA 48	50	16	1	1	29,31	0,43	0,00	nein
			2	10	29,28	0,43	0,00	nein
		8	1	4	29,43	0,33	0,00	nein
			2	13	29,17	0,33	0,00	nein
		4	1	7	29,20	0,11	0,00	nein
			2	16	28,91	0,11	0,00	nein
		2	1	19	22,23	0,00	0,00	ja
			2	22	22,12	0,00	0,00	ja
	150	16	1	2	71,37	1,32	0,06	nein
			2	11	70,06	1,31	0,08	nein
		8	1	5	70,93	0,86	0,05	nein
			2	14	70,02	0,86	0,15	nein
		4	1	8	70,70	0,54	0,00	nein
			2	17	69,72	0,54	0,00	nein
		2	1	20	69,95	0,22	0,00	nein
			2	23	69,59	0,22	0,00	nein
	250	16	1	3	98,53	2,39	0,02	nein
			2	12	95,51	2,38	0,13	nein
		8	1	6	97,01	1,52	0,02	nein
			2	15	95,30	1,49	0,09	nein
		4	1	9	97,31	0,99	0,14	nein
			2	18	95,01	0,96	0,11	nein
		2	1	21	94,51	0,54	0,00	nein
			2	24	93,76	0,54	0,00	nein



Messung	$j$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$\lambda_L$ [-]	E [-]	O [-]	$\bar{P}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$\bar{\Delta p}$ [mbar]	$S_{\Delta(\Delta p)}$ [mbar]	N [-]
K315G15 OU WE MEA 49	50	16	1	1	29,60	0,49	0,01	nein
			2	10	29,29	0,57	0,01	nein
		8	1	4	29,50	0,84	0,07	nein
			2	13	29,15	0,76	0,07	nein
		4	1	7	29,13	0,52	0,08	ja
			2	16	28,81	0,51	0,09	ja
		2	1	19	22,51	0,00	0,00	ja
			2	22	22,26	0,00	0,00	ja
	150	16	1	2	71,53	1,12	0,09	nein
			2	11	69,84	1,13	0,11	nein
		8	1	5	70,99	1,49	0,09	nein
			2	14	69,55	1,53	0,07	nein
		4	1	8	70,78	1,18	0,10	nein
			2	17	69,41	1,17	0,10	nein
		2	1	20	69,28	0,80	0,18	nein
			2	23	68,87	0,78	0,17	ja
	250	16	1	3	97,96	2,06	0,02	nein
			2	12	94,67	2,06	0,13	nein
		8	1	6	97,28	2,25	0,05	nein
			2	15	94,54	2,21	0,09	nein
		4	1	9	96,81	1,67	0,10	nein
			2	18	94,10	1,63	0,13	nein
		2	1	21	93,42	1,17	0,13	nein
			2	24	92,83	1,17	0,12	nein

Messung	$j$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$\lambda_L$ [–]	E [–]	O [–]	$\bar{P}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$\overline{\Delta p}$ [mbar]	$S_{\Delta(\Delta p)}$ [mbar]	N [–]
K315G15 OHS WE MEA 50	50	16	1	1	28,33	0,83	0,01	ja
			2	10	28,40	1,03	0,01	ja
		8	1	4	29,45	1,28	0,02	ja
			2	13	28,97	1,24	0,01	ja
		4	1	7	28,23	1,07	0,02	ja
			2	16	27,70	0,95	0,02	ja
		2	1	19	20,43	0,47	0,02	ja
			2	22	20,50	0,45	0,01	ja
	150	16	1	2	72,26	1,19	0,04	nein
			2	11	71,78	1,16	0,15	nein
		8	1	5	71,55	1,96	0,05	nein
			2	14	68,43	1,63	0,15	ja
		4	1	8	68,16	2,01	0,03	ja
			2	17	67,45	1,82	0,03	nein
		2	1	20	58,38	1,49	0,03	ja
			2	23	58,22	1,45	0,03	ja
	250	16	1	3	99,53	2,17	0,02	nein
			2	12	98,39	2,16	0,10	nein
		8	1	6	97,80	2,79	0,04	nein
			2	15	94,68	2,52	0,05	nein
		4	1	9	96,16	2,66	0,11	nein
			2	18	92,09	2,56	0,08	nein
		2	1	21	74,39	2,29	0,04	nein
			2	24	71,63	2,25	0,05	nein

Messung	$j$ [mA/cm <sup>2</sup> ]	$\lambda_L$ [-]	E [-]	O [-]	$\bar{P}$ [mW/cm <sup>2</sup> ]	$\bar{\Delta p}$ [mbar]	$S_{\Delta(\Delta p)}$ [mbar]	N [-]
K315G15 OKF WE MEA 51	50	16	1	1	29,54	0,43	0,00	nein
			2	10	29,33	0,43	0,00	nein
		8	1	4	29,44	0,33	0,00	nein
			2	13	29,27	0,31	0,01	nein
		4	1	7	29,20	0,11	0,01	nein
			2	16	29,00	0,11	0,00	nein
		2	1	19	22,43	0,00	0,00	ja
			2	22	22,28	0,00	0,00	ja
	150	16	1	2	71,70	1,32	0,09	nein
			2	11	70,09	1,30	0,13	nein
		8	1	5	70,95	1,08	0,02	nein
			2	14	69,96	0,86	0,16	nein
		4	1	8	70,91	0,54	0,00	nein
			2	17	69,82	0,54	0,00	nein
		2	1	20	69,75	0,25	0,01	nein
			2	23	69,69	0,32	0,01	nein
	250	16	1	3	98,44	2,34	0,04	nein
			2	12	95,18	2,40	0,13	nein
		8	1	6	97,46	1,53	0,04	nein
			2	15	94,97	1,52	0,03	nein
		4	1	9	97,02	0,97	0,14	nein
			2	18	94,99	1,08	0,11	nein
		2	1	21	94,10	0,54	0,00	nein
			2	24	93,23	0,58	0,00	nein

## Danksagung

Die vorliegende Dissertation ist während meiner Tätigkeit am Institut für Energieforschung IEF-3 des Forschungszentrums Jülich im Rahmen des Projekts „Röntgen- und neutronenbasierte Untersuchungsmethoden für PEM-Brennstoffzellen“ entstanden, für dessen Förderung ich dem Bundesministerium für Bildung und Forschung dankbar bin.

Meinem Doktorvater und Institutsleiter des IEF-3, Herrn Prof. Dr. Detlef Stolten, danke ich für die interessante Thematik und die konstruktive fachliche Betreuung der Arbeit. Frau Prof. Dr. Christina Roth und Herrn Prof. Dr. Jörg Feldhusen danke ich für die Übernahme des Ko-referats und des Prüfungsvorsitzes.

Herrn Dr. Klaus Wippermann gilt mein Dank für die Betreuung und beständige Unterstützung in allen Phasen der Dissertation. Für die anregenden fachlichen Diskussionen danke ich Herrn Jürgen Mergel, Herrn PD Dr. Werner Lehnert, Herrn Dr. Markus Stähler, Herrn Dr. Martin Müller, Herrn Dr. Christoph Wannek und Herrn Heinz Schmitz. Herrn PD Dr. Carsten Korte möchte ich für die administrative Begleitung danken.

Großer Dank gebührt meinen Kooperationspartnern, die einen wesentlichen Beitrag zum Gelingen dieser Arbeit geleistet haben. Herrn Tilman Sanders und Herrn Thorsten Baumhöfer des Instituts für Stromrichtertechnik und Elektrische Antriebe der RWTH Aachen danke ich nicht nur für die Entwicklung und fortwährende Verbesserung der Messgeräte und der zugehörigen Software, sondern auch für die tatkräftige Unterstützung während der Messkampagnen in Berlin. Ebenso danke ich Herrn Dr. Ingo Manke, Herrn Dr. Nikolay Kardjilov, Herrn Dr. André Hilger, Herrn Tobias Art, Herrn Dr. Christian Tötze und Herrn Henning Markötter des Helmholtz-Zentrums Berlin für die umfassende Unterstützung bei den neutronen- und synchrotronradiographischen Messungen und der anschließenden Auswertung der Radiogramme.

Für die rasterelektronenmikroskopischen Aufnahmen und die Durchführung der Kontaktwinkelmessungen danke ich Herrn Dr. Helmut Echler des IEF-3 und Herrn Dr. Gerald Zehl des Helmholtz-Zentrums Berlin. Den Angehörigen der Zentralabteilung für Technologie bin ich für die Fertigung der einzelnen Bauteile der Messzellen dankbar. Für die MEA-Herstellung und -Präparation danke ich Herrn Dr. Andreas Glösen, Herrn Norbert Commerscheidt, Frau Irene Konradi, Frau Nicola Kimiaie, Herrn Richard Wegner, Frau Sina Chirayath und Frau Katja Klafki, der darüber hinaus mein Dank für die beständige Hilfe im Labor gebührt. Herrn Dr. Holger Janßen und Herrn Dr. Jörg Wilhelm danke ich für die gute Zusammenarbeit und die Unterstützung bei der Messung mit dem System und allen diesbezüglichen Fragen. Meinen Promotionskolleginnen und -kollegen möchte ich für die Hilfsbereitschaft und die angenehme Arbeitsatmosphäre danken. Des Weiteren danke ich allen, die mit der Durchsicht dieser Dissertation oder in einer anderen Form zu ihrer Qualität beigetragen haben.

Besonderer Dank gilt meinen Eltern und meiner Frau Meike.



1. **Einsatz von multispektralen Satellitenbilddaten in der Wasserhaushalts- und Stoffstrommodellierung – dargestellt am Beispiel des Rureinzugsgebietes**  
von C. Montzka (2008), XX, 238 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-508-1
2. **Ozone Production in the Atmosphere Simulation Chamber SAPHIR**  
by C. A. Richter (2008), XIV, 147 pages  
ISBN: 978-3-89336-513-5
3. **Entwicklung neuer Schutz- und Kontaktierungsschichten für Hochtemperatur-Brennstoffzellen**  
von T. Kiefer (2008), 138 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-514-2
4. **Optimierung der Reflektivität keramischer Wärmedämmschichten aus Yttrium-teilstabilisiertem Zirkoniumdioxid für den Einsatz auf metallischen Komponenten in Gasturbinen**  
von A. Stuke (2008), X, 201 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-515-9
5. **Lichtstreuende Oberflächen, Schichten und Schichtsysteme zur Verbesserung der Lichteinkopplung in Silizium-Dünnschichtsolarzellen**  
von M. Berginski (2008), XV, 171 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-516-6
6. **Politiksznarien für den Klimaschutz IV – Szenarien bis 2030**  
hrsg.von P. Markewitz, F. Chr. Matthes (2008), 376 Seiten  
ISBN 978-3-89336-518-0
7. **Untersuchungen zum Verschmutzungsverhalten rheinischer Braunkohlen in Kohledampferzeugern**  
von A. Schlüter (2008), 164 Seiten  
ISBN 978-3-89336-524-1
8. **Inorganic Microporous Membranes for Gas Separation in Fossil Fuel Power Plants**  
by G. van der Donk (2008), VI, 120 pages  
ISBN: 978-3-89336-525-8
9. **Sinterung von Zirkoniumdioxid-Elektrolyten im Mehrlagenverbund der oxidkeramischen Brennstoffzelle (SOFC)**  
von R. Mücke (2008), VI, 165 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-529-6
10. **Safety Considerations on Liquid Hydrogen**  
by K. Verfondern (2008), VIII, 167 pages  
ISBN: 978-3-89336-530-2

11. **Kerosinreformierung für Luftfahrtanwendungen**  
von R. C. Samsun (2008), VII, 218 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-531-9
12. **Der 4. Deutsche Wasserstoff Congress 2008 – Tagungsband**  
hrsg. von D. Stolten, B. Emonts, Th. Grube (2008), 269 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-533-3
13. **Organic matter in Late Devonian sediments as an indicator for environmental changes**  
by M. Klopisch (2008), XII, 188 pages  
ISBN: 978-3-89336-534-0
14. **Entschwefelung von Mitteldestillaten für die Anwendung in mobilen Brennstoffzellen-Systemen**  
von J. Latz (2008), XII, 215 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-535-7
15. **RED-IMPACT**  
**Impact of Partitioning, Transmutation and Waste Reduction Technologies on the Final Nuclear Waste Disposal**  
SYNTHESIS REPORT  
ed. by W. von Lensa, R. Nabbi, M. Rossbach (2008), 178 pages  
ISBN 978-3-89336-538-8
16. **Ferritic Steel Interconnectors and their Interactions with Ni Base Anodes in Solid Oxide Fuel Cells (SOFC)**  
by J. H. Froitzheim (2008), 169 pages  
ISBN: 978-3-89336-540-1
17. **Integrated Modelling of Nutrients in Selected River Basins of Turkey**  
Results of a bilateral German-Turkish Research Project  
project coord. M. Karpuzcu, F. Wendland (2008), XVI, 183 pages  
ISBN: 978-3-89336-541-8
18. **Isotopengeochemische Studien zur klimatischen Ausprägung der Jünger Dryas in terrestrischen Archiven Eurasiens**  
von J. Parplies (2008), XI, 155 Seiten, Anh.  
ISBN: 978-3-89336-542-5
19. **Untersuchungen zur Klimavariabilität auf dem Tibetischen Plateau - Ein Beitrag auf der Basis stabiler Kohlenstoff- und Sauerstoffisotope in Jahrringen von Bäumen waldgrenznaher Standorte**  
von J. Griessinger (2008), XIII, 172 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-544-9

20. **Neutron-Irradiation + Helium Hardening & Embrittlement Modeling of 9%Cr-Steels in an Engineering Perspective (HELENA)**  
by R. Chaouadi (2008), VIII, 139 pages  
ISBN: 978-3-89336-545-6
21. **in Bearbeitung**
22. **Verbundvorhaben APAWAGS (AOEV und Wassergenerierung) – Teilprojekt: Brennstoffreformierung – Schlussbericht**  
von R. Peters, R. C. Samsun, J. Pasel, Z. Porš, D. Stolten (2008), VI, 106 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-547-0
23. **FREEVAL**  
Evaluation of a Fire Radiative Power Product derived from Meteosat 8/9 and Identification of Operational User Needs  
Final Report  
project coord. M. Schultz, M. Wooster (2008), 139 pages  
ISBN: 978-3-89336-549-4
24. **Untersuchungen zum Alkaliverhalten unter Oxycoal-Bedingungen**  
von C. Weber (2008), VII, 143, XII Seiten  
ISBN: 978-3-89336-551-7
25. **Grundlegende Untersuchungen zur Freisetzung von Spurstoffen, Heißgaschemie, Korrosionsbeständigkeit keramischer Werkstoffe und Alkalirückhaltung in der Druckkohlenstaubfeuerung**  
von M. Müller (2008), 207 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-552-4
26. **Analytik von ozoninduzierten phenolischen Sekundärmetaboliten in *Nicotiana tabacum* L. cv Bel W3 mittels LC-MS**  
von I. Koch (2008), III, V, 153 Seiten  
ISBN 978-3-89336-553-1
27. **IEF-3 Report 2009. Grundlagenforschung für die Anwendung**  
(2009), ca. 230 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-554-8
28. **Influence of Composition and Processing in the Oxidation Behavior of MCrAlY-Coatings for TBC Applications**  
by J. Toscano (2009), 168 pages  
ISBN: 978-3-89336-556-2
29. **Modellgestützte Analyse signifikanter Phosphorbelastungen in hessischen Oberflächengewässern aus diffusen und punktuellen Quellen**  
von B. Tetzlaff (2009), 149 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-557-9



30. **Nickelreaktivlot / Oxidkeramik – Fügungen als elektrisch isolierende Dichtungskonzepte für Hochtemperatur-Brennstoffzellen-Stacks**  
von S. Zügner (2009), 136 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-558-6
31. **Langzeitbeobachtung der Dosisbelastung der Bevölkerung in radioaktiv kontaminierten Gebieten Weißrusslands – Korma-Studie**  
von H. Dederichs, J. Pillath, B. Heuel-Fabianek, P. Hill, R. Lennartz (2009),  
Getr. Pag.  
ISBN: 978-3-89336-532-3
32. **Herstellung von Hochtemperatur-Brennstoffzellen über physikalische Gasphasenabscheidung**  
von N. Jordán Escalona (2009), 148 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-532-3
33. **Real-time Digital Control of Plasma Position and Shape on the TEXTOR Tokamak**  
by M. Mitri (2009), IV, 128 pages  
ISBN: 978-3-89336-567-8
34. **Freisetzung und Einbindung von Alkalimetallverbindungen in kohlebefeuerten Kombikraftwerken**  
von M. Müller (2009), 155 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-568-5
35. **Kosten von Brennstoffzellensystemen auf Massenbasis in Abhängigkeit von der Absatzmenge**  
von J. Werhahn (2009), 242 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-569-2
36. **Einfluss von Reoxidationszyklen auf die Betriebsfestigkeit von anodengestützten Festoxid-Brennstoffzellen**  
von M. Ettler (2009), 138 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-570-8
37. **Großflächige Plasmaabscheidung von mikrokristallinem Silizium für mikromorphe Dünnschichtsolarmodule**  
von T. Kilper (2009), XVII, 154 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-572-2
38. **Generalized detailed balance theory of solar cells**  
by T. Kirchartz (2009), IV, 198 pages  
ISBN: 978-3-89336-573-9
39. **The Influence of the Dynamic Ergodic Divertor on the Radial Electric Field at the Tokamak TEXTOR**  
von J. W. Coenen (2009), xii, 122, XXVI pages  
ISBN: 978-3-89336-574-6

40. **Sicherheitstechnik im Wandel Nuklearer Systeme**  
von K. Nünighoff (2009), viii, 215 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-578-4
41. **Pulvermetallurgie hochporöser NiTi-Legierungen für Implantat- und Dämpfungsanwendungen**  
von M. Köhl (2009), XVII, 199 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-580-7
42. **Einfluss der Bondcoatzusammensetzung und Herstellungsparameter auf die Lebensdauer von Wärmedämmschichten bei zyklischer Temperaturbelastung**  
von M. Subanovic (2009), 188, VI Seiten  
ISBN: 978-3-89336-582-1
43. **Oxygen Permeation and Thermo-Chemical Stability of Oxygen Permeation Membrane Materials for the Oxyfuel Process**  
by A. J. Ellett (2009), 176 pages  
ISBN: 978-3-89336-581-4
44. **Korrosion von polykristallinem Aluminiumoxid (PCA) durch Metalljodidschmelzen sowie deren Benetzungseigenschaften**  
von S. C. Fischer (2009), 148 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-584-5
45. **IEF-3 Report 2009. Basic Research for Applications**  
(2009), 217 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-585-2
46. **Verbundvorhaben ELBASYS (Elektrische Basissysteme in einem CFK-Rumpf) - Teilprojekt: Brennstoffzellenabgase zur Tankinertisierung - Schlussbericht**  
von R. Peters, J. Latz, J. Pasel, R. C. Samsun, D. Stolten  
(2009), xi, 202 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-587-6
47. **Aging of <sup>14</sup>C-labeled Atrazine Residues in Soil: Location, Characterization and Biological Accessibility**  
by N. D. Jablonowski (2009), IX, 104 pages  
ISBN: 978-3-89336-588-3
48. **Entwicklung eines energetischen Sanierungsmodells für den europäischen Wohngebäudesektor unter dem Aspekt der Erstellung von Szenarien für Energie- und CO<sub>2</sub>-Einsparpotenziale bis 2030**  
von P. Hansen (2009), XXII, 281 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-590-6

49. **Reduktion der Chromfreisetzung aus metallischen Interkonnektoren für Hochtemperaturbrennstoffzellen durch Schutzschichtsysteme**  
von R. Trebbels (2009), iii, 135 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-591-3
50. **Bruchmechanische Untersuchung von Metall / Keramik-Verbundsystemen für die Anwendung in der Hochtemperaturbrennstoffzelle**  
von B. Kuhn (2009), 118 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-592-0
51. **Wasserstoff-Emissionen und ihre Auswirkungen auf den arktischen Ozonverlust**  
**Risikoanalyse einer globalen Wasserstoffwirtschaft**  
von T. Feck (2009), 180 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-593-7
52. **Development of a new Online Method for Compound Specific Measurements of Organic Aerosols**  
by T. Hohaus (2009), 156 pages  
ISBN: 978-3-89336-596-8
53. **Entwicklung einer FPGA basierten Ansteuerungselektronik für Justageeinheiten im Michelson Interferometer**  
von H. Nöldgen (2009), 121 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-599-9
54. **Observation – and model – based study of the extratropical UT/LS**  
by A. Kunz (2010), xii, 120, xii pages  
ISBN: 978-3-89336-603-3
55. **Herstellung polykristalliner Szintillatoren für die Positronen-Emissions-Tomographie (PET)**  
von S. K. Karim (2010), VIII, 154 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-610-1
56. **Kombination eines Gebäudekondensators mit H<sub>2</sub>-Rekombinatorelementen in Leichtwasserreaktoren**  
von S. Kelm (2010), vii, 119 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-611-8
57. **Plant Leaf Motion Estimation Using A 5D Affine Optical Flow Model**  
by T. Schuchert (2010), X, 143 pages  
ISBN: 978-3-89336-613-2
58. **Tracer-tracer relations as a tool for research on polar ozone loss**  
by R. Müller (2010), 116 pages  
ISBN: 978-3-89336-614-9

59. **Sorption of polycyclic aromatic hydrocarbon (PAH) to Yangtze River sediments and their components**  
by J. Zhang (2010), X, 109 pages  
ISBN: 978-3-89336-616-3
60. **Weltweite Innovationen bei der Entwicklung von CCS-Technologien und Möglichkeiten der Nutzung und des Recyclings von CO<sub>2</sub>**  
Studie im Auftrag des BMWi  
von W. Kuckshinrichs et al. (2010), X, 139 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-617-0
61. **Herstellung und Charakterisierung von sauerstoffionenleitenden Dünnschichtmembranstrukturen**  
von M. Betz (2010), XII, 112 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-618-7
62. **Politiksznarien für den Klimaschutz V – auf dem Weg zum Strukturwandel, Treibhausgas-Emissionsszenarien bis zum Jahr 2030**  
hrsg. von P. Hansen, F. Chr. Matthes (2010), 276 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-619-4
63. **Charakterisierung Biogener Sekundärer Organischer Aerosole mit Statistischen Methoden**  
von C. Spindler (2010), iv, 163 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-622-4
64. **Stabile Algorithmen für die Magnetotomographie an Brennstoffzellen**  
von M. Wannert (2010), ix, 119 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-623-1
65. **Sauerstofftransport und Degradationsverhalten von Hochtemperaturmembranen für CO<sub>2</sub>-freie Kraftwerke**  
von D. Schlehüser (2010), VII, 139 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-630-9
66. **Entwicklung und Herstellung von foliengegossenen, anodengestützten Festoxidbrennstoffzellen**  
von W. Schafbauer (2010), VI, 164 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-631-6
67. **Disposal strategy of proton irradiated mercury from high power spallation sources**  
by S. Chiriki (2010), xiv, 124 pages  
ISBN: 978-3-89336-632-3
68. **Oxides with polyatomic anions considered as new electrolyte materials for solid oxide fuel cells (SOFCs)**  
by O. H. Bin Hassan (2010), vii, 121 pages  
ISBN: 978-3-89336-633-0

69. **Von der Komponente zum Stack: Entwicklung und Auslegung von HT-PEFC-Stacks der 5 kW-Klasse**  
von A. Bendzulla (2010), IX, 203 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-634-7
70. **Satellitengestützte Schwerewellenmessungen in der Atmosphäre und Perspektiven einer zukünftigen ESA Mission (PREMIER)**  
von S. Höfer (2010), 81 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-637-8
71. **Untersuchungen der Verhältnisse stabiler Kohlenstoffisotope in atmosphärisch relevanten VOC in Simulations- und Feldexperimenten**  
von H. Spahn (2010), IV, 210 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-638-5
72. **Entwicklung und Charakterisierung eines metallischen Substrats für nanostrukturierte keramische Gastrennmembranen**  
von K. Brands (2010), vii, 137 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-640-8
73. **Hybridisierung und Regelung eines mobilen Direktmethanol-Brennstoffzellen-Systems**  
von J. Chr. Wilhelm (2010), 220 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-642-2
74. **Charakterisierung perowskitischer Hochtemperaturmembranen zur Sauerstoffbereitstellung für fossil gefeuerte Kraftwerksprozesse**  
von S.A. Möbius (2010) III, 208 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-643-9
75. **Characterization of natural porous media by NMR and MRI techniques: High and low magnetic field studies for estimation of hydraulic properties**  
by L.-R. Stingaciu (2010), 96 pages  
ISBN: 978-3-89336-645-3
76. **Hydrological Characterization of a Forest Soil Using Electrical Resistivity Tomography**  
by Chr. Oberdörster (2010), XXI, 151 pages  
ISBN: 978-3-89336-647-7
77. **Ableitung von atomarem Sauerstoff und Wasserstoff aus Satellitendaten und deren Abhängigkeit vom solaren Zyklus**  
von C. Lehmann (2010), 127 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-649-1

78. **18<sup>th</sup> World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010**  
**Proceedings**  
**Speeches and Plenary Talks**  
ed. by D. Stolten, B. Emonts (2010)  
ISBN: 978-3-89336-658-3
- 78-1. **18<sup>th</sup> World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010**  
**Proceedings**  
**Parallel Sessions Book 1:**  
**Fuel Cell Basics / Fuel Infrastructures**  
ed. by D. Stolten, T. Grube (2010), ca. 460 pages  
ISBN: 978-3-89336-651-4
- 78-2. **18<sup>th</sup> World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010**  
**Proceedings**  
**Parallel Sessions Book 2:**  
**Hydrogen Production Technologies – Part 1**  
ed. by D. Stolten, T. Grube (2010), ca. 400 pages  
ISBN: 978-3-89336-652-1
- 78-3. **18<sup>th</sup> World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010**  
**Proceedings**  
**Parallel Sessions Book 3:**  
**Hydrogen Production Technologies – Part 2**  
ed. by D. Stolten, T. Grube (2010), ca. 640 pages  
ISBN: 978-3-89336-653-8
- 78-4. **18<sup>th</sup> World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010**  
**Proceedings**  
**Parallel Sessions Book 4:**  
**Storage Systems / Policy Perspectives, Initiatives and Cooperations**  
ed. by D. Stolten, T. Grube (2010), ca. 500 pages  
ISBN: 978-3-89336-654-5
- 78-5. **18<sup>th</sup> World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010**  
**Proceedings**  
**Parallel Sessions Book 5:**  
**Strategic Analysis / Safety Issues / Existing and Emerging Markets**  
ed. by D. Stolten, T. Grube (2010), ca. 530 pages  
ISBN: 978-3-89336-655-2
- 78-6. **18<sup>th</sup> World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010**  
**Proceedings**  
**Parallel Sessions Book 6:**  
**Stationary Applications / Transportation Applications**  
ed. by D. Stolten, T. Grube (2010), ca. 330 pages  
ISBN: 978-3-89336-656-9

78 Set (complete book series)

**18<sup>th</sup> World Hydrogen Energy Conference 2010 – WHEC2010  
Proceedings**

ed. by D. Stolten, T. Grube, B. Emonts (2010)

ISBN: 978-3-89336-657-6

**79. Ultrafast voltex core dynamics investigated by finite-element micromagnetic simulations**

by S. Gliga (2010), vi, 144 pages

ISBN: 978-3-89336-660-6

**80. Herstellung und Charakterisierung von keramik- und metallgestützten Membranschichten für die CO<sub>2</sub>-Abtrennung in fossilen Kraftwerken**

von F. Hauler (2010), XVIII, 178 Seiten

ISBN: 978-3-89336-662-0

**81. Experiments and numerical studies on transport of sulfadiazine in soil columns**

by M. Unold (2010), xvi, 115 pages

ISBN: 978-3-89336-663-7

**82. Prompt-Gamma-Neutronen-Aktivierungs-Analyse zur zerstörungsfreien Charakterisierung radioaktiver Abfälle**

von J.P.H. Kettler (2010), iv, 205 Seiten

ISBN: 978-3-89336-665-1

**83. Transportparameter dünner geträgerter Kathodenschichten der oxidkeramischen Brennstoffzelle**

von C. Wedershoven (2010), vi, 137 Seiten

ISBN: 978-3-89336-666-8

**84. Charakterisierung der Quellverteilung von Feinstaub und Stickoxiden in ländlichem und städtischem Gebiet**

von S. Urban (2010), vi, 211 Seiten

ISBN: 978-3-89336-669-9

**85. Optics of Nanostructured Thin-Film Silicon Solar Cells**

by C. Haase (2010), 150 pages

ISBN: 978-3-89336-671-2

**86. Entwicklung einer Isolationsschicht für einen Leichtbau-SOFC-Stack**

von R. Berhane (2010), X, 162 Seiten

ISBN: 978-3-89336-672-9

**87. Hydrogen recycling and transport in the helical divertor of TEXTOR**

by M. Clever (2010), x, 172 pages

ISBN: 978-3-89336-673-6

88. **Räumlich differenzierte Quantifizierung der N- und P-Einträge in Grundwasser und Oberflächengewässer in Nordrhein-Westfalen unter besonderer Berücksichtigung diffuser landwirtschaftlicher Quellen**  
von F. Wendland et. al. (2010), xii, 216 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-674-3
89. **Oxidationskinetik innovativer Kohlenstoffmaterialien hinsichtlich schwerer Luftfeinbruchstörfälle in HTR's und Graphitentsorgung oder Aufarbeitung**  
von B. Schlögl (2010), ix, 117 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-676-7
90. **Chemische Heißgasreinigung bei Biomassenvergasungsprozessen**  
von M. Stemmler (2010), xv, 196 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-678-1
91. **Untersuchung und Optimierung der Serienverschaltung von Silizium-Dünnschicht-Solarmodulen**  
von S. Haas (2010), ii, 202 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-680-4
92. **Non-invasive monitoring of water and solute fluxes in a cropped soil**  
by S. Garré (2010), xxiv, 133 pages  
ISBN: 978-3-89336-681-1
93. **Improved hydrogen sorption kinetics in wet ball milled Mg hydrides**  
by L. Meng (2011), II, 119 pages  
ISBN: 978-3-89336-687-3
94. **Materials for Advanced Power Engineering 2010**  
ed. by J. Lecomte-Beckers, Q. Contrepolis, T. Beck and B. Kuhn  
(2010), 1327 pages  
ISBN: 978-3-89336-685-9
95. **2D cross-hole MMR – Survey design and sensitivity analysis for cross-hole applications of the magnetometric resistivity**  
by D. Fielitz (2011), xvi, 123 pages  
ISBN: 978-3-89336-689-7
96. **Untersuchungen zur Oberflächenspannung von Kohleschlacken unter Vergasungsbedingungen**  
von T. Melchior (2011), xvii, 270 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-690-3
97. **Secondary Organic Aerosols: Chemical Aging, Hygroscopicity, and Cloud Droplet Activation**  
by A. Buchholz (2011), xiv, 134 pages  
ISBN: 978-3-89336-691-0



98. **Chrom-bezogene Degradation von Festoxid-Brennstoffzellen**  
von A. Neumann (2011), xvi, 218 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-692-7
99. **Amorphous and microcrystalline silicon applied in very thin tandem solar cells**  
by S. Schicho (2011), XII, 190 pages  
ISBN: 978-3-89336-693-4
100. **Sol-gel and nano-suspension electrolyte layers for high performance solid oxide fuel cells**  
by F. Han (2011), iv, 131 pages  
ISBN: 978-3-89336-694-1
101. **Impact of different vertical transport representations on simulating processes in the tropical tropopause layer (TTL)**  
by F. Plöger (2011), vi, 104 pages  
ISBN: 978-3-89336-695-8
102. **Untersuchung optischer Nanostrukturen für die Photovoltaik mit Nahfeldmikroskopie**  
von T. Beckers (2011), xiii, 128 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-696-5
103. **Impact of contamination on hydrogenated amorphous silicon thin films & solar cells**  
by J. Wördenweber (2011), XIV, 138 pages  
ISBN: 978-3-89336-697-2
104. **Water and Organic Nitrate Detection in an AMS: Laboratory Characterization and Application to Ambient Measurements**  
by A. Mensah (2011), XI, 111 pages  
ISBN: 978-3-89336-698-9
105. **Entwicklung eines neuen Konzepts zur Steuerung der thermischen Ausdehnung von glaskeramischen Verbundwerkstoffen mit angepasster Fließfähigkeit am Beispiel der Hochtemperatur-Brennstoffzelle**  
von E. Wanko (2011), xi, 134 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-705-4
106. **Tomographic reconstruction of atmospheric volumes from infrared limb-imager measurements**  
by J. Ungermann (2011), xiv, 153 pages  
ISBN: 978-3-89336-708-5
107. **Synthese und Identifizierung von substituierten Mg-Al-Cl Doppelhydroxidverbindungen mit Schwerpunkt IR-Spektroskopie**  
von B. Hansen (2011), XII, 121 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-709-2

108. **Analysis of spatial soil moisture dynamics using wireless sensor networks**  
by U. Rosenbaum (2011), xxii, 120 pages  
ISBN: 978-3-89336-710-8
109. **Optimierung von APS-ZrO<sub>2</sub>-Wärmedämmschichten durch Variation der Kriechfestigkeit und der Grenzflächenrauigkeit**  
von M. E. Schweda (2011), 168 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-711-5
110. **Sorption of a branched nonylphenol isomer and perfluorooctanoic acid on geosorbents and carbon nanotubes**  
by C. Li (2011), X, 102 pages  
ISBN: 978-3-89336-716-0
111. **Electron Transport in the Plasma Edge with Rotating Resonant Magnetic Perturbations at the TEXTOR Tokamak**  
by H. Stoschus (2011), iv, 113 pages  
ISBN: 978-3-89336-718-4
112. **Diffusion and Flow Investigations in Natural Porous Media by Nuclear Magnetic Resonance**  
by N. Spindler (2011), viii, 144 pages  
ISBN: 978-3-89336-719-1
113. **Entwicklung und Erprobung des Hygrometer for Atmospheric Investigations**  
von T. Klostermann (2011), IV, 118 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-723-8
114. **Application of functional gene arrays for monitoring influences of plant/seasons on bacterial functions and community structures in constructed wetlands (Bitterfeld, Germany)**  
by J. Ning (2011), xiv, 157 pages  
ISBN: 978-3-89336-724-5
115. **Wasseraustrag aus den Kathodenkanälen von Direkt-Methanol-Brennstoffzellen**  
von A. Schröder (2011), VII, 228 Seiten  
ISBN: 978-3-89336-727-6

